

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Química Inorgánica I**



**TESIS DOCTORAL**

**Caracterización estructural y estudio de las propiedades  
electroquímicas de óxidos derivados del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ : nuevos  
materiales para cátodos de pilas de combustible tipo SOFC**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Daniel Muñoz Gil**

Directora  
Susana García Martín

**Madrid, 2016**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento Química Inorgánica I**



**Caracterización estructural y estudio de las  
propiedades electroquímicas de óxidos derivados  
del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .**

**Nuevos materiales para cátodos de pilas de  
combustible tipo SOFC**

**Daniel Muñoz Gil**

**Directora**  
**Susana García Martín**

Madrid 2015

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mi directora de tesis, la Profesora Susana García Martín, por la oportunidad de realizar la tesis doctoral en su grupo de investigación, por su inestimable ayuda siempre que lo necesite, su infinita paciencia y por todos los conocimientos científicos que a lo largo de la realización de la tesis doctoral me fue transmitiendo.

Agradecer a cada uno de los miembros del Departamento de Química Inorgánica I de la facultad de Ciencias Químicas por cada consejo y ayuda recibida durante estos años a sus directores durante este tiempo, Emilio Morán Miguélez y actualmente José Antonio Campo Santillana. Mención especial a todos y cada uno de los miembros del grupo de investigación al que pertenezco.

Al CAI de Rayos X y a sus responsables Julián y Emilio por todo el trabajo que han realizado para esta tesis.

A todo el personal del Centro de Microscopía Electrónica Luis Bru, a su director José González Calbet y en especial a Esteban por su paciencia y el apoyo recibido durante este tiempo.

Agradecer al Proffesor Matthew Rosseinsky por la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación de la Universidad de Liverpool, una de las experiencias más enriquecedoras del doctorado.

Dar las gracias especialmente tanto a Ulises como a Mingo por toda su ayuda pero especialmente por la amistad que me llevo.

# ÍNDICE

<b>0. Summary/Resumen .....</b>	<b>i</b>
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Demanda energética</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Pilas de combustible</b>	<b>5</b>
1.2.1 Historia	6
1.2.2 Tipos de pilas de combustible	8
<b>1.3 Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)</b>	<b>11</b>
1.3.1 Generalidades	11
1.3.2 Aspectos termodinámicos	13
1.3.3 Limitaciones en SOFC debidas al cátodo	15
<b>1.4 Estructuras cristalinas de materiales para electrolitos y/o electrodos de pilas tipo SOFC</b>	<b>18</b>
1.4.1 Fluorita	18
1.4.2 Perovskita	18
<b>1.5 Materiales para componentes de pilas de combustible tipo SOFC</b>	<b>21</b>
1.5.1 Ánodo	21
1.5.2 Electrolito	22
1.5.3 Cátodo	23
1.5.3.1 Ruddlesden-Popper	23
1.5.3.2 Perovskitas	25
1.5.3.3 Perovskitas dobles con orden laminar en A	27
<b>1.6 Objetivos del trabajo</b>	<b>31</b>
<b>1.7 Referencias</b>	<b>33</b>



<b>2. Técnicas experimentales.....</b>	<b>41</b>
<b>2.1 Síntesis de los materiales</b>	<b>42</b>
<b>2.2. Determinación del contenido de oxígeno de los materiales</b>	<b>43</b>
2.2.1 Valoración redox con $K_2Cr_2O_7$	43
2.2.2 Valoración yodométrica	43
2.2.3 Reducción termogavimétrica	44
<b>2.3 Caracterización estructural de los materiales</b>	
2.3.1. Difracción de rayos x de polvo (DRX)	44
2.3.2. Difracción de rayos X en polvo a diferentes temperaturas	45
2.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (SAED, HRTEM, STEM) y técnicas asociadas (XEDS, EELS, EWR).	45
<b>2.4 Estabilidad térmica de los materiales al aire</b>	<b>48</b>
<b>2.5 Caracterización eléctrica de los materiales</b>	<b>49</b>
<b>2.6 Caracterización electroquímica de los materiales</b>	<b>51</b>
2.6.1 Espectroscopia de impedancia compleja	51
2.6.2 Modelo circuital	55
2.6.3 Preparación de celdas simétricas	57
<b>2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)</b>	<b>59</b>
<b>2.8 Referencias</b>	<b>60</b>
<b>3. <math>GdBaCo_2O_{5+\delta}</math>. ....</b>	<b>62</b>
<b>3.1 Síntesis y caracterización estructural</b>	<b>63</b>
3.1.1 Síntesis	63
3.1.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD)	63
3.1.3 Determinación del contenido de oxígeno	66
3.1.4 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	67
<b>3.2 Estabilidad térmica en aire</b>	<b>72</b>
<b>3.3 Caracterización eléctrica</b>	<b>75</b>

<b>3.4 Caracterización electroquímica</b>	<b>78</b>
3.4.1 Estabilidad química electrodo-electrolito	78
3.4.2 Coeficientes expansión térmica	79
3.4.3 Medidas de Impedancia Compleja	82
3.4.4 Caracterización Microestructural	86
<b>3.5 Conclusiones</b>	<b>86</b>
<b>3.6 Referencias</b>	<b>88</b>
<b>4. <math>\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}</math></b>	<b>91</b>
<b>4.1 Síntesis</b>	<b>92</b>
<b>4.2 Caracterización estructural de los óxidos preparados en aire</b>	
4.2.1 Difracción de rayos X en polvo (XRD)	92
4.2.2 Determinación del contenido en oxígeno 75	
4.2.3 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	96
<b>4.3 Estabilidad térmica en aire</b>	<b>99</b>
<b>4.4 Caracterización eléctrica de los óxidos preparados en aire</b>	<b>101</b>
<b>4.5 Caracterización electroquímica de los óxidos preparados en aire</b>	<b>105</b>
4.5.1 Estabilidad química electrodo-electrolito	105
4.5.2 Coeficientes de expansión térmica	107
4.5.3 Medidas de Impedancia Compleja	109
4.5.4 Caracterización Microestructural	113
<b>4.6 Caracterización estructural de óxidos preparados en argón</b>	<b>115</b>
4.6.1 Difracción de rayos X en polvo (XRD)	115
4.6.2 Determinación del contenido en oxígeno	116
4.6.3 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	117
<b>4.7 Estabilidad térmica en aire</b>	<b>120</b>
<b>4.8 Caracterización eléctrica de óxidos preparados en argón</b>	<b>121</b>
<b>4.9 Caracterización electroquímica de óxidos preparados en argón</b>	<b>122</b>
4.9.1 Coeficientes expansión térmicos	122

4.9.2 Medidas de Impedancia Compleja	122
<b>4.10 Conclusiones</b>	<b>125</b>
<b>4.11 Referencias</b>	<b>127</b>
<b>5. GdBaCo<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> .....</b>	<b>131</b>
<b>5.1 Síntesis y caracterización estructural de óxidos del sistema</b>	<b>132</b>
<b>GdBaCo<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> preparados al aire</b>	
5.1.1 Síntesis	132
5.1.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD)	132
5.1.3 Determinación del contenido en oxígeno	134
5.1.3 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	135
<b>5.2 Estabilidad térmica en aire</b>	<b>137</b>
<b>5.3 Caracterización eléctrica</b>	<b>138</b>
<b>5.4 Caracterización electroquímica</b>	<b>142</b>
5.4.1 Estabilidad química electrodo-electrolito	142
5.4.2 Coeficientes expansión térmica	146
5.4.3 Medidas de Impedancia Compleja	146
5.4.4 Caracterización Microestructural	150
<b>5.5 Síntesis y caracterización estructural de óxidos del sistema</b>	
<b>GdBaCo<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> preparados en argón</b>	
5.5.1 Síntesis	151
5.5.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD)	151
5.5.3 Determinación del contenido en oxígeno	152
5.5.4 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	153
<b>5.6 Estabilidad térmica en aire</b>	<b>153</b>
<b>5.7 Caracterización eléctrica</b>	

<b>5.8 Caracterización electroquímica</b>	<b>157</b>
5.8.1 Medidas de Impedancia Compleja	157
<b>5.9 Conclusiones</b>	<b>160</b>
<b>5.10 Referencias</b>	
<b>6. <math>\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}</math></b>	<b>162</b>
<b>6.1 Síntesis y caracterización estructural</b>	<b>163</b>
6.1.1 Síntesis y difracción de rayos X en polvo (XRD)	163
6.1.2 Determinación del contenido en oxígeno	167
6.1.3 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	169
6.1.4 EWR (Exit Wave Reconstruction)	174
<b>6.2 Estabilidad térmica en aire</b>	<b>176</b>
<b>6.3 Caracterización eléctrica</b>	<b>178</b>
<b>6.4 Caracterización electroquímica</b>	<b>181</b>
6.4.1 Estabilidad química electrodo-electrolito	181
6.4.2 Medidas de Impedancia Compleja	182
<b>6.5 Conclusiones</b>	<b>187</b>
<b>6.6 Referencias</b>	
<b>7. <math>\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}</math></b>	<b>191</b>
<b>7.1 Síntesis y caracterización estructural</b>	<b>192</b>
7.1.1 Síntesis	192
7.1.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD)	192
7.1.3 Determinación del contenido en oxígeno	194
7.1.4 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	194

<b>7.2 Estabilidad térmica en aire</b>	<b>197</b>
<b>7.3 Caracterización eléctrica</b>	<b>198</b>
<b>7.4 Caracterización electroquímica</b>	<b>199</b>
7.4.1 Estabilidad química electrodo-electrolito	199
7.4.2 Coeficientes de expansión térmica	201
7.4.3 Medidas de Impedancia Compleja	203
<b>7.5 Conclusiones</b>	<b>207</b>
<b>7.6 Referencias</b>	<b>209</b>
<b>8. Conclusions/Conclusiones .....</b>	<b>210</b>

# Summary/Resumen

---

## 0. Summary

The aim of this work is the synthesis, structural characterisation and study of the physical properties of oxides based on  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  for being used as cathodes in solid oxide fuel cells (SOFCs). We have studied the effect of the substitution of different transition-metal atoms by Co in the  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  compound. In particular, the work has focused in the study of the  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ,  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ,  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  and  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  systems.

The oxides have been prepared by ceramic method under different gas atmospheres. The structural characterisation has been carried out by a combination of techniques: x-ray diffraction (XRD), selected area electron diffraction (SAED), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and in some cases by scanning transmission electron microscopy (STEM). Oxides have also been characterized (metallic composition, average oxidation state of the transition metals and oxygen content) by XEDS, EELS and redox titration. Thermal stability has been evaluated by thermogravimetric analysis in air from room temperature to 900 °C. Thermal expansion coefficients (TEC) have been determinate from the variation of the lattice parameters of the unit cell with the temperature, obtained by fitting the profile of the XRD patterns at different temperatures. Electrical properties have been studied by DC measurements under different gas atmospheres (air,  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$ ). Electrochemical behaviour has been investigated by AC impedance spectroscopy on symmetrical cells using CGO as electrolyte.

Beginning with the  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , we have studied the effect of the synthesis conditions in the oxygen content, crystal structure and thermal stability in air of this material with the aim of optimizing these parameters in its use as cathode in SOFCs. In particular, we have found that the ASR of the electrode process decreases from  $\approx 0.12 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$  to  $0.04 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$  if the material is prepared in argon.

Taking into account the results observed in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , we have prepared new oxides of the  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  and  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  systems. We have used different synthesis conditions to compare their influence in the crystal structure and physical properties of the materials. We have observed that the limit of substitution in the

GdBaCo<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> system corresponds to  $x < 1.2$ . However, substitution of Mn by Co in the GdBaCo<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> system takes place in the range  $0 \leq x \leq 2$ . In both systems there are oxides showing ASR values below  $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  at 650 °C (measured in symmetrical cells using gadolinium doped ceria as the electrolyte and a composite material:electrolyte 70: 30 wt%) except in the case of GdBaCo<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> compounds with  $x \geq 1.4$ . This behavior could be related to the fact that these GdBaCo<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> oxides with  $x \geq 1.4$  do not show layered-type ordering of cations in the A positions. Therefore, the increase in the ASR values could be related with the disorder between Ba<sup>2+</sup> and Gd<sup>3+</sup> cations and also with the random location of the oxygen vacancies, which in the ordered oxides are localized in the (GdO)<sub>x</sub> planes.

A-site layered-type ordering between Ba<sup>2+</sup> and Gd<sup>3+</sup>, which is common in the crystal structure of GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>, is only achieved in manganites synthesised under reducing conditions. We have obtained oxides of the GdBaMn<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> system by annealing Gd<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (disorder phases) in N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> flow. Layered-type ordering of Ba<sup>2+</sup> and Gd<sup>3+</sup> cations is confirmed by HAAD-STEM and EELS, which also demonstrate the existence of stacking faults which consists of two consecutive (GdO)<sub>x</sub> planes. In addition to the layered-type ordering, location of the anion vacancies within the (GdO)<sub>x</sub> layers of the crystal structure is concluded from EWR experiments.

With the aim of increasing the substitution of Fe by Co, we have studied the Gd<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>BaCo<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> ( $1.2 \leq x \leq 2$ ) system. These oxides show a complex perovskite-type ordering in the crystal structure with  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 10a_p$  unit cell and ASR values close to  $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  at 650 °C.



## 0. Resumen

El objetivo fundamental de este trabajo es la preparación, caracterización estructural y estudio de las propiedades electroquímicas de óxidos derivados del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  para su uso como cátodos en pilas de combustible tipo (SOFC).

Se han estudiado los efectos de la sustitución del Co por otros elementos de transición en la estructura cristalina y propiedades eléctricas y electroquímicas de materiales derivados de  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . En particular, se han estudiado óxidos de los sistemas  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ,  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ ,  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

Los materiales se han preparado por el método cerámico. La caracterización estructural se ha llevado a cabo mediante la combinación de diferentes técnicas: difracción de rayos X (XRD), difracción de electrones (SAED), microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y en determinados casos microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM). Los óxidos se han caracterizado (composición metálica, estado de oxidación medio de los metales de transición y contenido en oxígeno) mediante XEDS, EELS y valoración redox. La estabilidad térmica de los materiales se ha evaluado mediante análisis termogravimétrico. La determinación de los coeficientes de expansión térmica (TEC) se ha realizado a partir de la variación de los parámetros reticulares de la celda unidad de los óxidos con la temperatura. Las propiedades eléctricas se han estudiado mediante métodos dc de medidas de conductividad y el comportamiento electroquímico de los materiales como cátodos de células simétricas utilizando ceria dopada con gadolinio como electrolito se ha estudiado mediante espectroscopía de impedancia compleja.

El trabajo parte de una revisión del estudio del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Se estudia la dependencia de las condiciones de síntesis en el contenido en oxígeno, estructura cristalina y estabilidad térmica de este material. A su vez, se determina la influencia de estos parámetros en la optimización de las propiedades del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  como cátodo. En concreto los valores de resistencia específica de área (ASR) disminuyen desde  $0.12 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  cuando el material se prepara en aire a  $0.04 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  cuando la atmósfera empleada es argón.

Teniendo en consideración los resultados obtenidos en el estudio del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , se preparan materiales de los sistemas  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  en diferentes condiciones y se comparan su estructura cristalina y propiedades. Se observa que la sustitución de Co por Fe en el sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  sólo se produce en el margen de composición correspondiente a  $0 \leq x \leq 1.2$ . Por el contrario, la sustitución de Co por Mn en el sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  puede realizarse completamente. En ambos sistemas se obtienen materiales que muestran valores de ASR por debajo de  $0.15 \Omega\text{cm}^2$  a  $650^\circ\text{C}$  (medidos en celdas simétricas utilizando ceria dopada con gadolinio como electrolito y un composite material:electrolito al 70:30% en peso) excepto en óxidos preparados al aire del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  con valores de  $x \geq 1.4$ . Es de destacar que estos óxidos no presentan el orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  característico de la estructura cristalina del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Por tanto, la disminución de los valores de ASR de estos compuestos parece estar relacionada con esta falta de orden catiónico y, a su vez, la localización de las vacantes aniónicas en los planos de  $(\text{GdO})_x$ .

El orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  característico de la estructura cristalina del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  sólo se produce en manganitas bajo condiciones de síntesis en medio reductor en una primera etapa de la reacción. Se han preparado óxidos del sistema  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  partiendo de las correspondientes fases desordenadas  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ . En este sistema sólo ha sido posible sustituir Mn por Fe hasta una composición correspondiente a  $x = 1.2$ . Mediante HAADF-STEM y EELS se ha confirmado el orden laminar entre Ba y Gd en la estructura del  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  y mediante EWR se han localizado las vacantes aniónicas en los planos de  $(\text{GdO})_x$  de este óxido. Los materiales de este sistema muestran valores de ASR significativamente superiores a  $0.15 \Omega\text{cm}^2$  a  $650^\circ\text{C}$ .

Con objeto de ampliar el margen de sustitución del Co por el Fe, se han estudiado óxidos en el sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $1.2 \leq x \leq 2$ ). Estos compuestos presentan un orden laminar complejo correspondiente a una celda unidad  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 10a_p$  y valores de ASR próximos a  $0.15 \Omega\text{cm}^2$  a  $650^\circ\text{C}$ .

# Capítulo 1

---

## Introducción

---

## 1.1 Demanda energética

La demanda mundial de energía está creciendo a un ritmo alarmante. La Administración de Información Energética de los Estados Unidos de América (*U. S. Energy Information Administration*– EIA – en inglés) ha informado recientemente (IEO2013) que el consumo mundial de energía crecerá un 56%. La mayor parte de este crecimiento provendrá de países que no forman parte de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), donde la demanda es impulsada por un fuerte crecimiento económico. La mayor parte de la producción de energía procede del uso de las reservas de combustibles fósiles. Aunque los combustibles fósiles, especialmente los líquidos derivados del petróleo, seguirán siendo la principal fuente de energía en los próximos años, su consumo irá disminuyendo. Del 34 % del consumo total en 2010 se pasará aproximadamente al 28 % en 2040, ya que los precios previstos serán tan elevados que provocarán un cambio de tendencia en el tipo de energía demandada. En la figura 1.1b se representa el consumo mundial de energía por tipo de combustible en el período desde 1990 a 2040: se observa cómo se producirá un aumento espectacular en el consumo de gas natural (64 %), debido posiblemente a su menor impacto en el medio ambiente en comparación con el carbón y el petróleo. En el caso de las energías renovables el consumo total de energía se eleva desde el 11 % en 2010 al 15 % en 2040 y la energía nuclear crece del 5 % al 7 % [1].

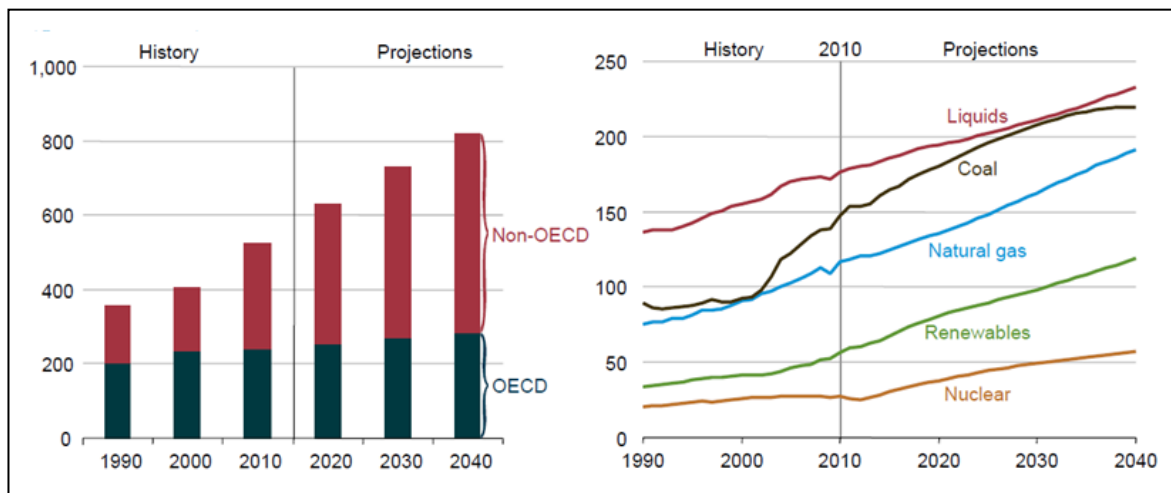
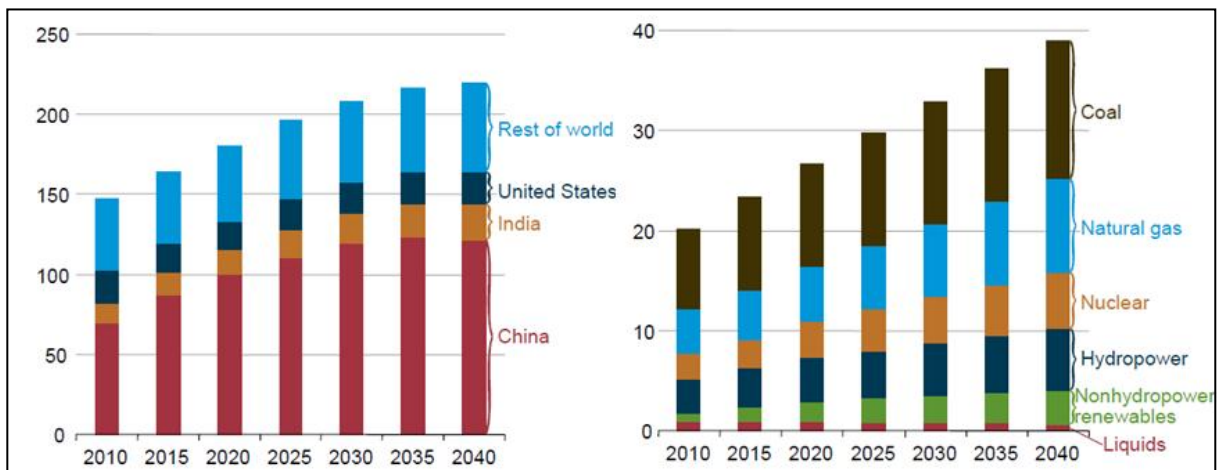


Figura 1.1 Consumo mundial de energía entre 1990-2040 (a). consumo mundial de energía por tipo de combustible (b) [1].

La principal fuente de energía de los países que están experimentando un importante crecimiento mundial como son China y la India es el carbón, lo que provocará un aumento importante de su consumo. En la figura 1.2a se muestra el consumo mundial de carbón: se observa cómo China es con una enorme diferencia el mayor consumidor mundial. La previsión del consumo de electricidad aumentará un 94 % en 2040, principalmente por el consumo de los países que no pertenecen a la OCDE. En la figura 1.2b podemos ver la evolución de la generación de electricidad neta por fuente de energía entre 2010 y 2040: se observa un aumento del uso de las energías renovables debido tanto a la preocupación de algunos países por el abastecimiento como por la conservación del medio ambiente y evitar así un mayor impacto del efecto invernadero. Tras las energías renovables se sitúan el gas natural y la energía nuclear. El crecimiento del carbón es menor pero aun así continuará siendo la principal fuente de generación de electricidad.

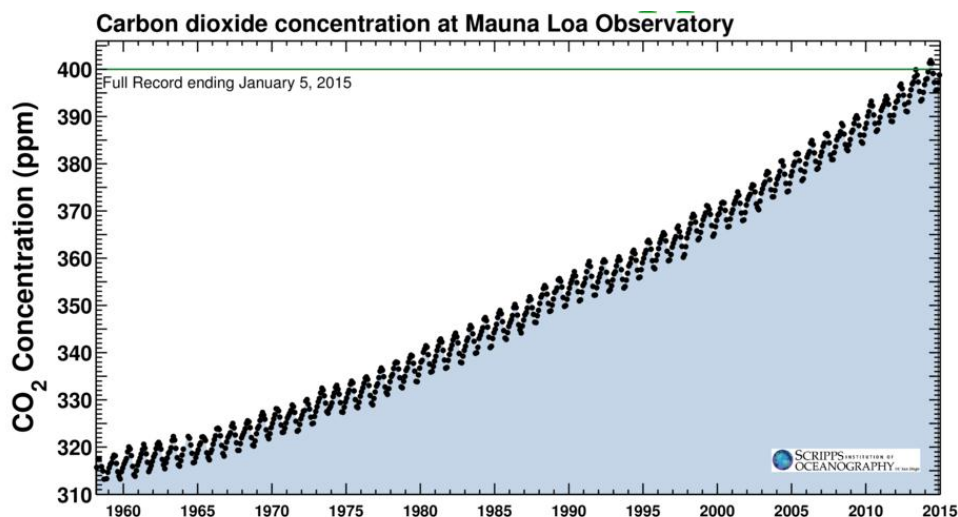


**Figura 2.2 Consumo mundial de carbón entre 2010-2040 (a). Generación neta de electricidad por fuente de energía (b) [1].**

Por tanto, los combustibles fósiles continuarán siendo en los próximos años la principal fuente de producción de energía eléctrica según las previsiones de la EIA (Figura 1.2b), provocando un aumento del efecto invernadero, ya que son los principales responsables de la emisión a la atmósfera de los gases que lo provocan. El aumento de las concentraciones de este tipo de gases podrían ocasionar un aumento de la temperatura media del planeta de hasta 5.8 °C de aquí a 100 años, así como una subida del nivel del mar de casi un metro.

Actualmente, el nivel de emisiones de CO<sub>2</sub> per cápita en los países en desarrollo asciende al 20 % del correspondiente a las grandes naciones industriales. Esta proporción se incrementará sustancialmente tras la industrialización de estos países. Para 2030, las emisiones de CO<sub>2</sub> de los países en desarrollo podrían representar más de la mitad de las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub>.

En la figura 1.3 se muestra el vertiginoso aumento mundial de la concentración de CO<sub>2</sub> desde los años 60 hasta la actualidad. La preocupación medioambiental por este aumento se pone de manifiesto en acciones como el protocolo de Kyoto (1997), aprobado por la mayoría de los países industrializados a pesar de la negativa de los Estados Unidos. Este protocolo aboga por una reducción en las emisiones de los gases que contribuyen al efecto invernadero en plazos relativamente cortos de tiempo. El compromiso 20-20-20 de la Unión Europea [2] implica que para el 2020 los países miembros de la Unión Europea se comprometen a reducir la emisiones de gases de efecto invernadero un 20%, ahorrar un 20% en el consumo energético mediante procesos más eficientes y promover un 20% las energías renovables. Como ejemplo de las tasas impuestas a empresas contaminantes, se puede tomar nota de la reciente inclusión de Australia (2012) a la lista de países que exigen a las empresas que emiten cantidades elevadas de CO<sub>2</sub> a pagar un canon según su nivel de producción.



**Figura 1.3 Aumento concentración mundial de CO<sub>2</sub> en la atmósfera.**

Por otro lado, la producción de petróleo solo se da en determinadas zonas del mundo, lo que provoca que el abastecimiento este gobernado por factores políticos y por tanto en una importante inestabilidad de su precio. Esto, junto con el fuerte impacto que provoca en el medio ambiente debido a los gases contaminantes que son emitidos a la atmósfera, se hace indispensable que la producción energética mundial se base en tecnologías capaces de reducir el volumen de gases y partículas contaminantes emitidas sin generación de residuos perjudiciales, que fueran más eficientes y de generación distribuida.

## **1.2 Pilas de combustible**

Una de las posibles alternativas para la generación de energía son las pilas de combustible, ya que son dispositivos electroquímicos que transforman directamente los combustibles en energía eléctrica sin la necesidad de una combustión y las consiguientes pérdidas derivadas de consideraciones termodinámicas (ciclo de Carnot). Por tanto, son dispositivos que ofrecen una más alta eficacia de conversión de la energía química a electricidad [3]. La transformación directa de la energía química de un combustible en energía eléctrica las dotan de una elevada eficiencia eléctrica, mayor que la que se obtiene con generadores convencionales (Figura 1.3); además, poseen bajas emisiones de CO<sub>2</sub>, bien por el uso de combustibles sin carbono (como el hidrógeno) o de fuentes renovables (como los bio alcoholes), bien por la posterior etapa de separación y captura, más sencilla que la de las máquinas de combustión convencionales y por estar el residuo gaseoso libre de nitrógeno.

Los mejores rendimientos se consiguen con los sistemas híbridos en los que se acoplan celdas de combustible y turbinas. De este modo, el rendimiento eléctrico teórico de las celdas de combustible, cercano al 50%, se puede incrementar hasta el 75% de eficiencia eléctrica global. Este sistema híbrido se puede emplear en aquellas celdas de combustible que operan a elevadas temperaturas, en las que además, el calor residual puede ser aprovechado en la generación eléctrica mediante turbinas [4].

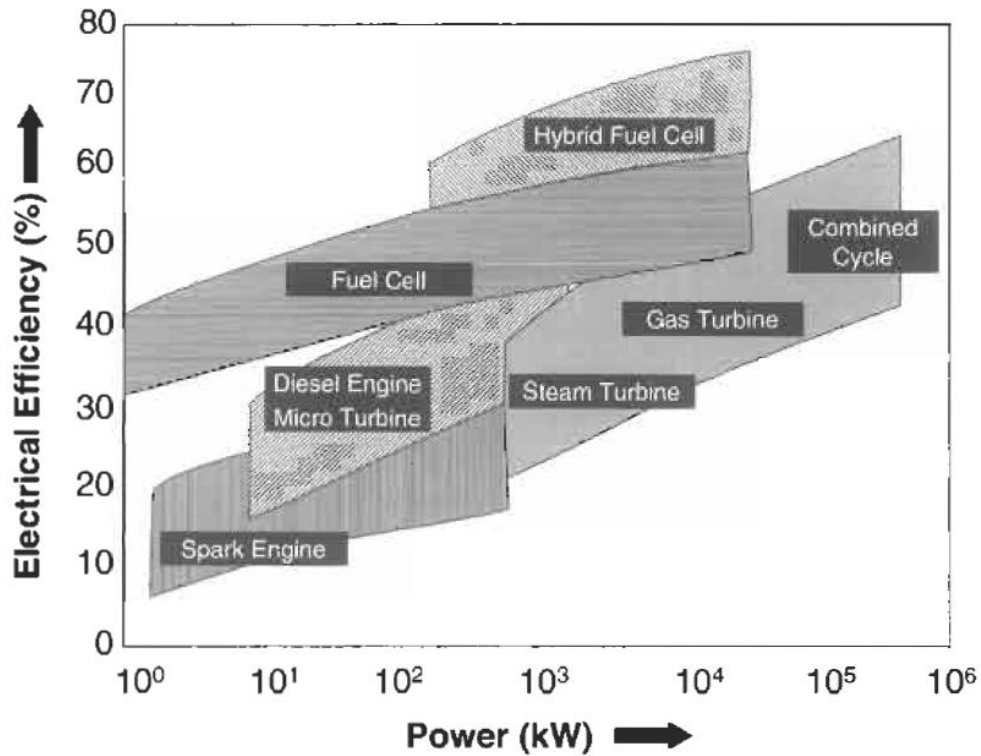


Figura 1.4 Comparativa de la eficiencia eléctrica según el rango de potencia generada entre varios sistemas de generación energética tradicionales y las celdas de combustible SOFC [4].

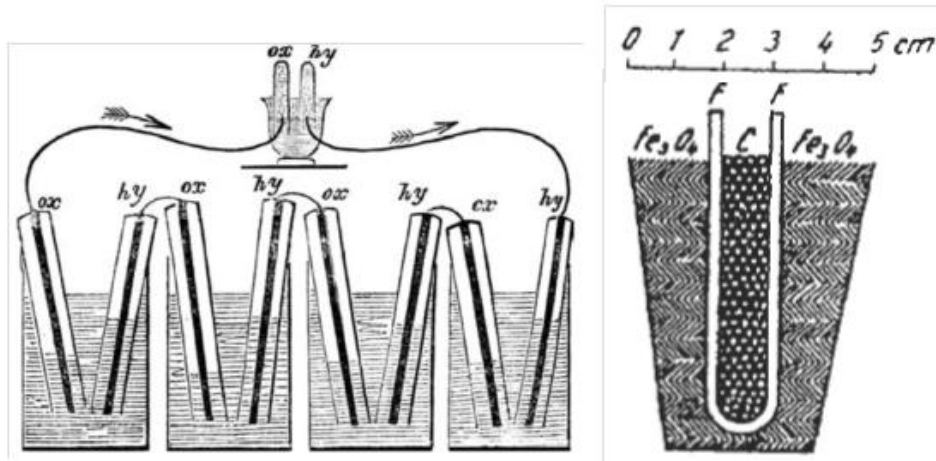
### 1.2.1 Historia

El origen de la pila de combustible data de 1839, cuando un jurista galés, Sir William Grove (1811–1896), diseñó el primer dispositivo. Para su preparación utilizó dos electrodos de platino sumergidos en ácido sulfúrico que alimentaba con oxígeno e hidrógeno respectivamente (Figura 1.5). A partir de la disociación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la reducción tenía lugar en el electrodo alimentado con  $\text{O}_2$  (cátodo), que reaccionaba con los iones  $\text{H}^+$  formando agua; en esta reacción intervenían los electrones, que eran generados en el ánodo durante la oxidación del  $\text{H}_2$  y reaccionaban con el ión  $\text{SO}_4^{2-}$  para formar ácido sulfúrico. Conectando seis de estos dispositivos en serie, fabricó un generador eléctrico.

Posteriormente, otros investigadores fueron introduciendo ciertas modificaciones. En 1855, Becquerel construyó otra celda que consumía carbono a partir de un electrolito de nitrato fundido (nitrato de potasio) contenido en un recipiente de platino. En 1894, Mond y Langer utilizaron como electrodos unas planchas de platino con pequeños orificios que recubrieron con negro de platino, usando como electrolito ácido sulfúrico diluido dentro de una matriz porosa denominada París [5].



En 1937, E. Baur y H. Preis realizaron lo que se considera la primera demostración [4] de una celda de combustible cerámica, que operaba en torno a 1000 °C, y usaba un crisol tubular de óxido de zirconio (dopado con un MgO o  $Y_2O_3$ ) como electrolito,  $Fe_3O_4$  como cátodo y hierro o carbón como ánodo (Figura 1.5b). Pese a su funcionamiento demostrado, las corrientes eléctricas que obtuvieron fueron muy bajas.

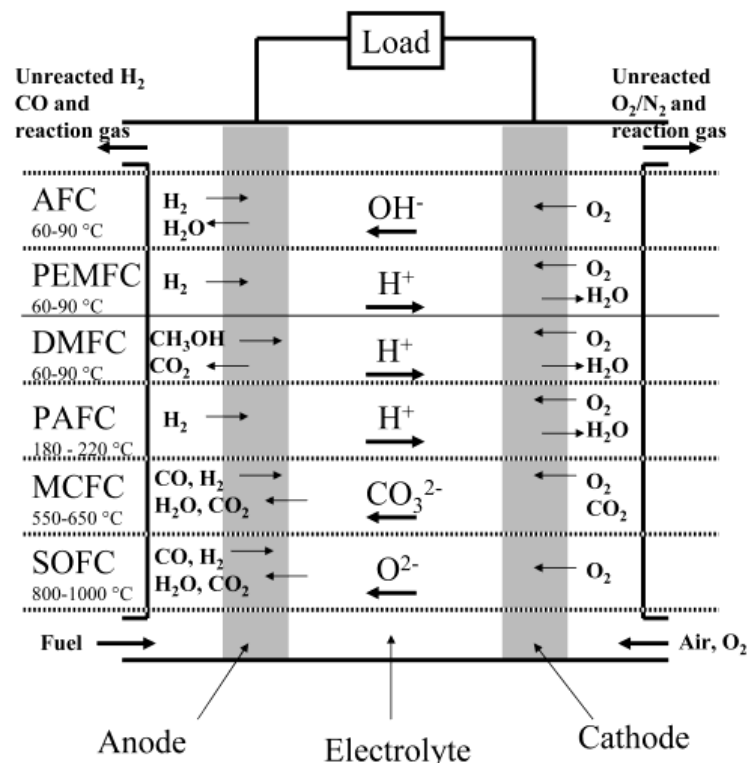


**Figura 1.5** Esquema de la primera celda de combustible de Sir W. R. Grove (a). Celda de combustible de óxido sólido de E. Baur y H. Preis (b)

El verdadero desarrollo tecnológico de estos dispositivos tuvo lugar gracias a Francis T. Bacon, ya entrado el siglo XX. En 1952 se construyó una planta de 5 kW basada en la tecnología de hidrógeno/oxígeno que se había desarrollado a partir de 1932. La celda consistía en un ánodo de níquel, un cátodo de óxido de níquel litiado y un electrolito de hidróxido de potasio concentrado al 85% operando a una temperatura entre 200-240°C y a una presión de 30-40 bares, lo que impedía la ebullición del electrolito. Esta pila sirvió únicamente como base para desarrollar las fuentes de energía auxiliares de los vehículos espaciales. Sin embargo, la crisis energética mundial que estamos sufriendo desde 1973 ha producido un incremento del estudio del desarrollo de las pilas de combustible [5].

### 1.2.3 Tipos de pilas de combustible

Una pila de combustible está compuesta por dos capas porosas de material conductor eléctrico (electrodos) separadas por un medio conductor de iones (electrolito). Se pueden hacer diferentes clasificaciones atendiendo a distintos criterios como el tipo de combustible y oxidante que utilizan, el lugar donde se lleva a cabo el procesamiento del combustible, el tipo de electrolito, la temperatura de operación, el sistema de alimentación de los reactivos, etc.



**Figura 1.6** Representación diferentes tipos de pilas de combustible clasificadas tanto por electrolito empleado como temperatura de operación

La clasificación comúnmente utilizada es según el tipo de electrolito que utilizan y por el cual son denominadas [5]. Atendiendo a este criterio y a la temperatura de trabajo, los cinco tipos clásicos de pilas son: de membrana polimérica (PEMFC), alcalinas (AFC), ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) y las de óxidos sólidos (SOFC). (ver tabla 1) [7].

**Tabla 1.1 Características de las diferentes celdas de combustible [12]. El rendimiento global se cuantifica tomado en consideración la generación de electricidad mediante sistemas híbridos de turbinas.**

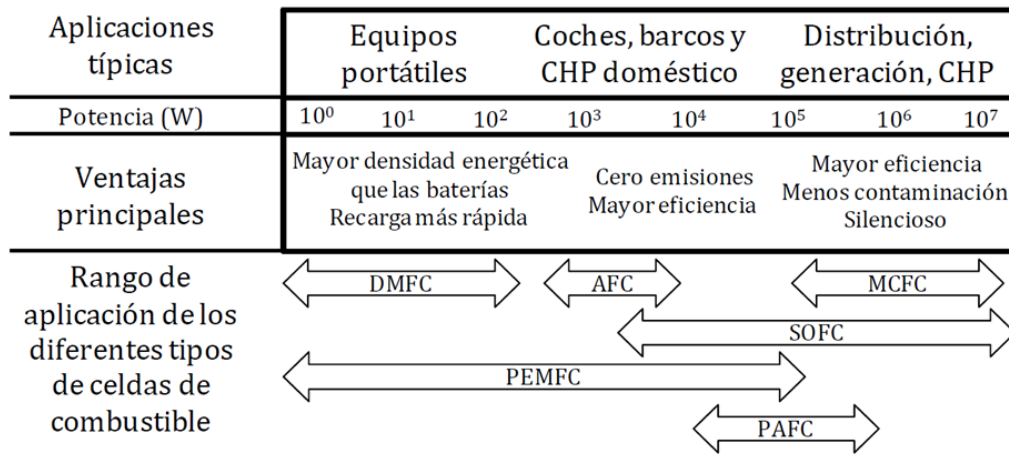
	<u>AFC</u>	<u>PEMFC</u>	<u>PAFC</u>	<u>MCFC</u>	<u>SOFC</u>
<b>Electrolito</b>	KOH	Nafion® (polímero sólido sulfonado hidratado)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> / Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>T (°C)</b>	90 - 100	50 – 100	150 – 200	600 - 700	600–1000
<b>Ion portado</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup> / H <sup>+</sup>
<b>η<sub>ELECT</sub></b>	60 %	50 %	40 %	45 %	45 %
<b>η<sub>GLOBAL</sub></b>	n/d	n/d	85 %	80 %	90 %
<b>Rango potencia</b>	5 – 150 kW	5 – 250 kW	50 kW–11MW	100kW–2MW	100 – 250 Kw

Las principales ventajas y desventajas de cada una de ellas se resumen en la siguiente tabla:

**Tabla 1.2 Ventajas y desventajas de cada tipo de pila de combustible**

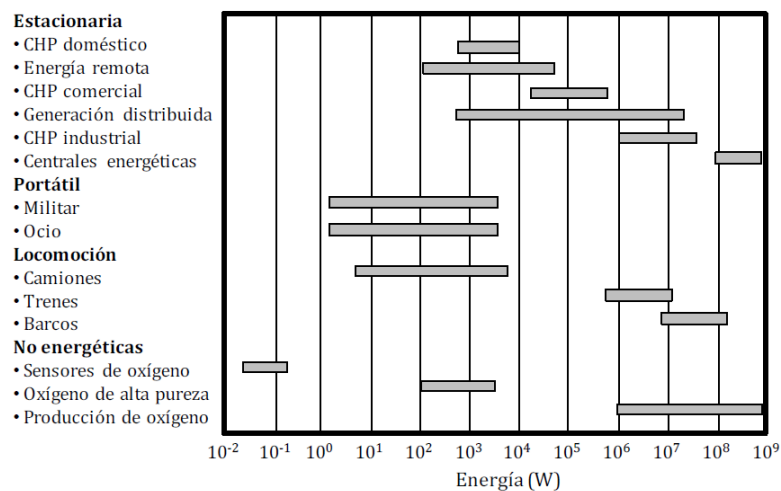
<b>Celda</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>AFC</b>	Reacciones catódicas rápidas	Eliminación costosa del CO <sub>2</sub> Catalizador basado en Pt Reformado y purificación externos del combustible
<b>PEMFC</b>	Electrolito sólido Baja temperatura de operación Arranque rápido	Combustible: sólo H <sub>2</sub> de pureza elevada Catalizador basado en Pt
<b>PAFC</b>	Admite impurezas (CO) en H <sub>2</sub> Elevado rendimiento global	Bajas corrientes Tamaño y peso elevados Catalizador basado en Pt Reformador externo
<b>MCFC</b>	Elevado rendimiento eléctrico Admite impurezas (CO) en el combustible Flexibilidad de combustibles Elevado rendimiento global	Elevada temperatura de operación Arranque lento Dos corrientes de combustible Manejo del electrolito dificultosa
<b>SOFC</b>	Admite impurezas (CO) en el combustible Flexibilidad de combustibles Elevado rendimiento global Electrolito sólido	Elevada temperatura de operación Arranque lento

El empleo tanto de diferentes electrolitos como de diferentes temperaturas de trabajo para cada tipo de pila de combustible implica que las aplicaciones serán diferentes como se muestra en la figura 1.8



**Figura 1.7** Aplicaciones y ventajas de los diferentes tipos de celdas de combustible [13]. La denominación DMFC se refiere a una celda PEMFC en la que el combustible es metanol (*DirectMethanol Fuel Cell*) y CHP es la abreviatura inglesa de la cogeneración de calor y energía (*CombinedHeat and Power*)

Si comparamos el rango de temperaturas de trabajo de cada una de las pilas de combustible observamos como las tipo SOFC presentan temperaturas de trabajo muy elevadas, lo que implica una desventaja importante. Sin embargo, estas temperaturas permiten el empleo de catalizadores que no estén basados en metales preciosos lo que implica un aumento en la eficiencia total del proceso. Las aplicaciones de este tipo de pila son muy diversas como se observa en la figura 1.7:



**Figura 1.8** Aplicaciones potenciales de las celdas de combustible de óxido sólido [11].

De entre los diferentes tipos de pilas de alta temperatura, detallaremos a continuación el funcionamiento de las de óxido de sólido, dado que el estudio de materiales para electrodos de este tipo de dispositivos es el objeto de este trabajo.

### **1.3 Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)**

#### **1.3.1 Generalidades**

Este tipo de pilas de combustible operan, como hemos comentado anteriormente, a altas temperaturas y tienen una gran potencia en la generación de energía debido a su alta eficiencia de conversión de energía eléctrica, de aproximadamente 45-65% [8]. Son eficiencias mayores que en los motores de combustión convencionales, ya que en un motor de combustión interna la energía química del combustible se emplea para transformarla en energía mecánica, térmica y finalmente en electricidad. La transformación de energía química en mecánica está limitada por el ciclo de Carnot, mientras que en este tipo de dispositivo. En la pilas tipo SOFC las eficiencias son mayores ya que la conversión en electricidad no requiere de etapas intermedias. La eficiencia puede aún llegar a ser mayor con el uso adicional de turbinas alimentadas por el gas que fluye hacia fuera así como su uso para la producción combinada de calor y potencia, pudiéndose alcanzar eficiencias del 90% [8][9]. El uso de temperaturas altas evita el empleo de catalizadores de elevado coste como es el platino. Se puede incrementar la potencia de las pilas SOFC mediante el apilamiento de celdas individuales [10]. Otra importante ventaja de la SOFC es la gran variedad de combustibles que pueden utilizar, a diferencia de otro tipo de pilas combustible que requieren hidrógeno de alta pureza. Así por ejemplo, puede usarse como combustible el CO a diferencia de las pilas de baja temperatura PEM. Es posible el empleo directo de combustibles fósiles debido a las altas temperaturas de trabajo a través de la oxidación directa y produciendo cantidades de  $\text{CO}_2$  menores que con los motores convencionales debido a las altas eficiencias. En el caso de utilizar  $\text{H}_2$  como combustible el único residuo producido es  $\text{H}_2\text{O}$ , por lo que no contribuyen a la contaminación ambiental. Este tipo de pilas utiliza como electrolito un óxido sólido lo que evita problema derivados de la corrosión cuando el electrolito es un líquido.

Las pilas SOFC son dispositivos electroquímicos que constan de un electrolito sólido cerámico situado entre dos electrodos, ánodo y cátodo. El funcionamiento básico de una SOFC se muestra en la figura 1.9. En el ánodo se produce la oxidación del combustible

(H<sub>2</sub>) y los electrones generados son transportados a través del circuito externo al cátodo, donde se emplean para la reducción del oxígeno. Los aniones óxido producidos son conducidos a través del cátodo y electrolito hasta el ánodo para cerrar el ciclo y producir como único residuo agua.

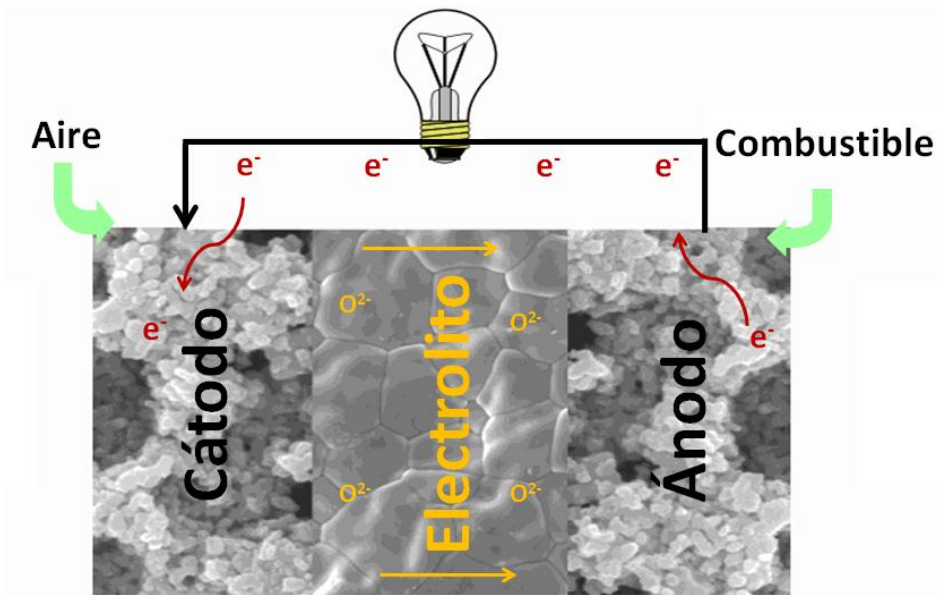


Figura 1.9 Esquema del funcionamiento de una pila de combustible tipo SOFC.

Las reacciones que se producen en la pilas son las siguientes:

- Reacción ánodo:  $2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$  Ec. 1.1
- Reacción cátodo:  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$  Ec. 1.2
- Reacción global:  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  Ec. 1.3

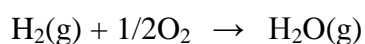
Como puede verse en las ecuaciones anteriores, los iones migratorios son aniones óxido. Estos aniones óxido son especies con alta carga y tamaño, lo que implica que este tipo de dispositivos tenga temperaturas de trabajo elevadas (800- 1000 °C). Las altas temperaturas de trabajo permiten el uso diferentes tipos de combustibles (hidrocarburos, CO y CO<sub>2</sub>), como se discutió anteriormente. Por lo tanto la tecnología SOFC no está tan restringida por la economía del hidrógeno y sus limitaciones asociadas (problemas de almacenamiento de hidrógeno), sino por las temperaturas de trabajo tan elevadas, lo que implica la búsqueda de materiales con las propiedades adecuadas para trabajar en dicho rango de temperatura [11][12].

Normalmente, las SOFC tienen temperaturas de trabajo altas, entre 800 - 1000 °C con el fin de superar la baja conductividad iónica del electrolito. Por ejemplo, un electrolito

típico de un PEM, Nafion®, tiene una conductividad de  $\sim 0.1 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $100^\circ\text{C}$ , mientras que un electrolito muy empleado en pilas SOFC como es el óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ) presenta valores de conductividad similares pero a una temperatura mucho mayor, aproximadamente a  $1.000^\circ\text{C}$  [13]. Por tanto, debido al empleo de elevadas temperaturas existen requisitos importantes para los componentes utilizados en las pilas SOFC tales como un alto punto de fusión, estabilidad estructural y una total compatibilidad entre los componentes de la pila a altas temperaturas. Para aplicaciones a escala reducida, como pueden ser pequeños generadores eléctricos, temperaturas de funcionamiento más bajas son deseables, entre  $500\text{-}800^\circ\text{C}$  [14]. Estos nuevos dispositivos que operan entre  $500\text{-}800^\circ\text{C}$  se denominan IT-SOFC y posibilitan el empleo de materiales más baratos [15]. La reducción de temperaturas de trabajo disminuye los tiempos de puesta en marcha y apagado, reduce la corrosión de los componentes metálicos, mejora la durabilidad y permite una construcción más robusta [15][16]. Es necesario reducir las temperaturas de trabajo pero sin que el rendimiento de la pila se vea afectado. Para ello se puede reducir el espesor del electrolito, lo que reduciría las pérdidas óhmicas relacionadas con este componente. En general, es necesario la búsqueda de nuevos materiales. En este sentido, nuevos materiales para el empleo como electrolito han sido descubiertos, con valores de conductividad iónica requeridos para su uso ( $> 0.1 \text{ S.cm}^{-1}$ ) a temperaturas intermedias ( $500 - 800^\circ\text{C}$ ). Actualmente, la principal limitación se encuentra en los materiales para los cátodos.

### 1.3.2 Aspectos termodinámicos

El funcionamiento de una pila de combustible tipo SOFC implica la reducción de un oxidante en el cátodo y la oxidación del combustible en el ánodo. Si se usa hidrógeno como combustible tenemos la siguiente reacción global:



A una temperatura de  $1250 \text{ K}$ , la energía de Gibbs de esta reacción es  $-178.2 \text{ KJ/mol}$  y la entalpía de formación es de  $-249.8 \text{ KJ/mol}$ .

Entre el oxidante y el combustible se genera un gradiente de oxígeno, de manera que el potencial químico creado produce una diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo. Para un conductor iónico puro, dicha diferencia de potencial en circuito abierto, viene descrita por la ley de Nernst:

$$V_0 = RT/nF \ln [P_{O_2}'/P_{O_2}'] \quad \text{Ec. 1.4}$$

donde  $p_{O_2}'$  y  $p_{O_2}''$  son las presiones parciales de oxígeno del oxidante y el combustible,  $R$  es la constante universal de los gases ( $R = 0.082056 \text{ atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  la temperatura en grados Kelvin,  $F$  la constante de Faraday ( $F = 96484.56 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), y  $n$  el número de electrones transferidos en la reacción (en nuestro caso  $n=4$ , porque se necesitan  $4e^-$  para que se transfiera una molécula de  $O_2$ ).

Hay varias formas de determinar la eficiencia electroquímica, una de ellas, es la denominada eficiencia termodinámica. En una SOFC y en otras pilas de combustible (p.ej. PEMFC) la energía de Gibbs ( $\Delta G_T^0$ ) de la reacción de la celda puede convertirse totalmente en energía eléctrica. Así, una pila de combustible tiene una eficiencia termodinámica intrínseca máxima que viene dada por:

$$\eta_{\text{termo}} = (\Delta G_T^0 / \Delta H_T^0) \times 100\% \quad \text{Ec. 1.5}$$

A título de ejemplo, para una temperatura de 1250 K se obtiene un valor de  $\eta_{\text{termo}}$  del 71%. Sin embargo, la eficiencia práctica es del orden de 40-60%. En un sistema real, el potencial ideal máximo se ve reducido debido a la aparición de pérdidas de polarización.

En la Figura 1.10 se observa como al demandar corriente a una pila de combustible su potencial se va haciendo cada vez más pequeño. Las pérdidas irreversibles de voltaje están asociadas a procesos de transporte de masa, adsorción, reacción química y transferencia de carga [14].

Las barreras energéticas asociadas a estos procesos reciben el nombre de polarización, y en los dispositivos electroquímicos podemos encontrar tres tipos:

- polarización de activación. Relacionada con la energía de activación requerida para que tenga lugar la reacción electroquímica. Se encuentra directamente relacionada con la velocidad de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los electrodos. Es más patente a bajas demandas de corriente, siendo la responsable de la ligera caída inicial de voltaje.
- polarización óhmica. Su valor viene determinado por la resistencia que ofrecen los componentes del sistema al paso de electrones en los electrodos y al paso de iones en el electrolito. Es proporcional a la demanda de corriente.



- polarización por concentración. Viene dada por la barrera energética que establecen los gradientes de concentración que limitan el transporte de masa para que tenga lugar el proceso. Es más significativa a elevadas demandas generando una pronunciada caída final del voltaje.

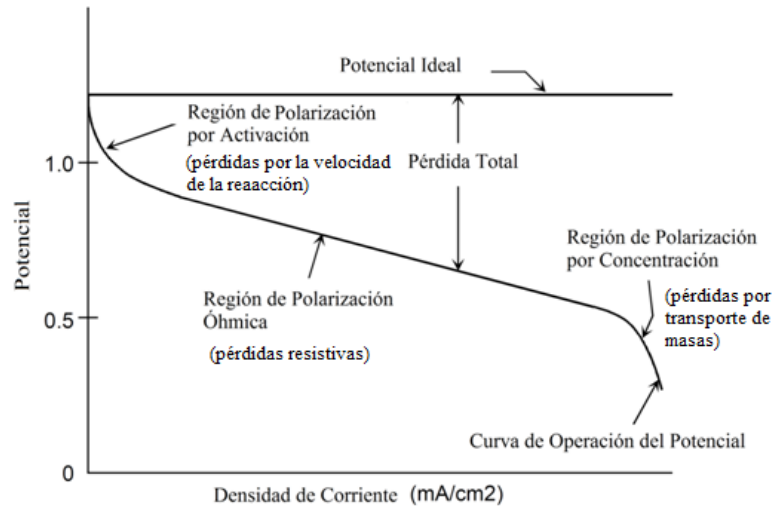
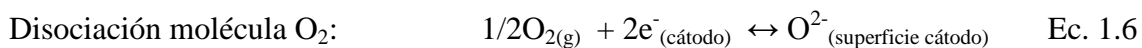


Figura 1.10 Esquema pérdidas por polarización en una pila de combustible tipo SOFC.

### 1.3.3 Limitaciones en SOFC debidas al cátodo

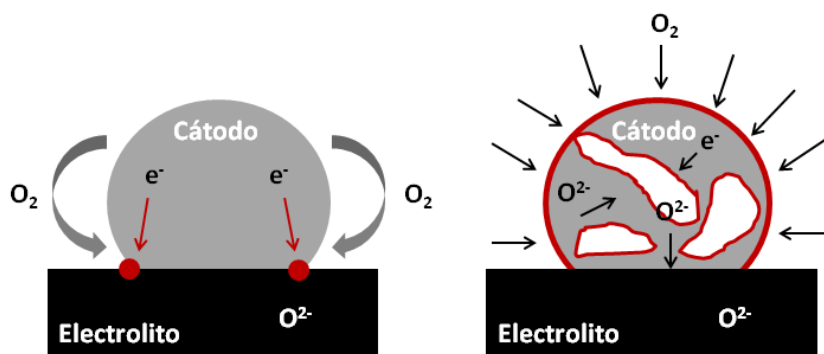
Los cátodos necesitan temperaturas de trabajo lo suficientemente altas (800 - 1000 °C) para que la cinética de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) sea lo suficientemente rápida para evitar en lo posible pérdidas en la pila. Cuando la temperatura disminuye, las pérdidas por polarización aumentan debido a la disminución en la cinética en el proceso ORR. Este proceso implica la disociación de la molécula de  $\text{O}_2$ , posterior reducción y la incorporación y transporte de los aniones óxido que se forman. La energía de activación ( $E_a$ ) asociada al proceso ORR es alta ( $E_a \approx 1.5 \text{ eV}$ ) [17][18][19][20] en comparación con el resto de procesos que se dan en la pila, como son la conductividad iónica ( $E_a < 1 \text{ eV}$ ) [21][22] y la conductividad electrónica ( $E_a < 0.5 \text{ eV}$ ) [23]. Por lo que el cátodo en este tipo de dispositivos requiere una atención especial.

En los últimos años un gran número de investigaciones están centradas en la búsqueda de nuevos materiales para el uso en cátodos en pilas de combustible IT-SOFC [24][25]. La clave está en trabajar a temperaturas entre 500-800 °C manteniendo la eficiencia en el proceso ORR. Este proceso podemos simplificarlo con las siguientes ecuaciones:



En la primera etapa, se produce la reducción del  $\text{O}_2$  y posterior adsorción a la superficie del cátodo. Los  $\text{O}^{2-}$  que se generan difunden al interior del cátodo para finalmente ser transportados desde el cátodo al electrolito [26].

Para que la reacción tenga lugar es necesaria la presencia de oxígeno y electrones, así como generación de aniones óxido que puedan ser transportados al electrolito. En el caso en el que el cátodo sea puramente electrónico, esta situación se da en las vecindades del punto triple, zona de unión entre el aire, el electrolito y el electrodo (Figura 1.11a). Sin embargo, si el cátodo es conductor mixto (MIEC), presenta conductividad iónica y electrónica lo que provoca que los iones oxígeno se pueden generar en toda la superficie del cátodo y ser transportados a su través hasta el electrolito (Figura 1.11b). De este modo, se amplía enormemente la zona de reacción a la zona de contacto entre el conductor mixto y el aire [27]. En este tipo de materiales es fundamental que el cátodo presente una porosidad adecuada e interconectada que facilite la difusión del oxígeno gas [28].



**Figura 1.11** Representación de las zonas activas de reducción de un cátodo (rojo), en función de su carácter; puramente electrónico (a) o conductor mixto (iónico y electrónico) (b).

Por tanto, materiales que presenten conductividad mixta (MIEC) es decir electrónica e iónica son considerados como los materiales más prometedores en el empleo como cátodos, ya que permiten la incorporación de los aniones óxido en todo el volumen del cátodo, aumentando tanto el número de sitios activos (TPB) como la superficie donde puede producirse el proceso ORR [29][30][31]. Se ha demostrado que el proceso ORR en materiales MIEC está limitado por la superficie de intercambio de oxígeno y la difusión del oxígeno dentro del cátodo, lo que implica la necesidad de altos valores de conductividad iónica y un área grande de intercambio junto por supuesto a una alta actividad catalítica frente a reducción del  $O_2$  [30].

La restricción respecto a la resistencia total de una SOFC se ha fijado en  $0.45 \Omega \cdot cm^2$ , para que la generación de energía sea rentable respecto a las pérdidas que se derivan. Esto implica que el objetivo para cada uno de los componentes sea menor a  $0.15 \Omega \cdot cm^2$  para cada componente de la pila [18]. Las propiedades que debe de tener cada uno de los componentes de la pila se resumen en la siguiente tabla:

**Tabla 1.3 Propiedades necesarias para cada componente de una pila SOFC[25].**

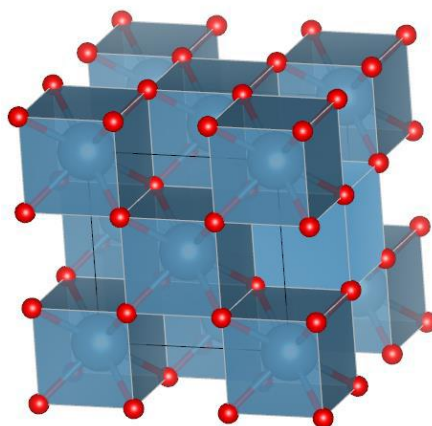
<b>Componente</b>	<b>Conductividad iónica</b>	<b>Conductividad electrónica</b>	<b>Atmosfera de trabajo</b>	<b>Morfología</b>
Cátodo	Deseable	Alta	O <sub>2</sub> /Aire	Poroso
Ánodo	Deseable	Alta	Reductora	Poroso
Electrolito	Alta	Nula	Oxidante/Reductora	Densidad elevada

## **1.4 Estructuras cristalinas de materiales para electrolitos y/o electrodos de pilas tipo SOFC**

### **1.4.1 Fluorita**

La estructura tipo fluorita recibe su nombre del mineral  $CaF_2$ . En la figura 1.12 se muestra una representación gráfica de la estructura fluorita. Los cationes ( $Ca^{2+}$ ) ocupan las posiciones de una red cúbica centrada en las caras, mientras que los aniones ( $F^-$ ) ocupan las posiciones correspondientes a todos los huecos tetraédricos creados por los cationes. Una forma alternativa es la que se representa en la figura 1.12 que consiste en

una red cúbica simple de aniones, con los cationes ocupando la mitad de los huecos cúbicos ( $n.c.=8$ ), quedando la otra mitad de los huecos cúbicos vacante.

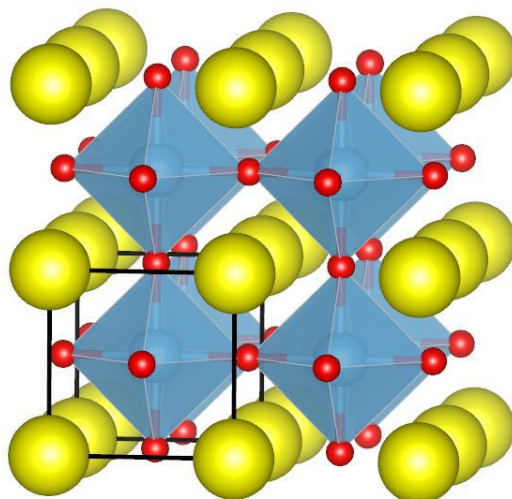


**Figura 1.12** Representación fluorita,  $\text{CaF}_2$ . Los átomos azules corresponden al Ca y los átomos rojos al fluor.

Óxidos que adoptan la estructura tipo fluorita han mostrado buenas propiedades como conductores iónicos como por ejemplo óxidos derivados de  $\text{ZrO}_2$  o  $\text{CeO}_2$ . El principal mecanismo de la conductividad de iones óxido es debido a la formación de defectos, concretamente a la formación de vacantes de oxígeno. La sustitución de Zr o Ce por cationes trivalentes o divalentes provoca la aparición de estos defectos con el fin de mantener la electroneutralidad [32]. Algunos ejemplos de materiales que presentan esta estructura y se emplean como electrolitos debido a su conductividad iónica se discutirán a continuación.

#### 1.4.2 Perovskita

El mineral perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) debe su nombre al geólogo ruso Count Lev Aleksevich von Perovski y fue descubierto por Gustav Rose en los Montes Urales en 1839. La estructura tipo perovskita que se muestra en la Figura 1.13, de fórmula general  $\text{ABX}_3$ , es de simetría cúbica y está formada por una red tridimensional de octaedros de aniones X (normalmente oxígeno o flúor) conectados por sus vértices, con el catión B ocupando su centro y el catión A en el hueco cubo-octaédrico formado por ocho octaedros. Óxidos y fluoruros comprenden la gran mayoría de la familia de compuestos que presentan la estructura tipo perovskita, pero esta estructura puede ser adoptada así mismo por un gran número de combinaciones de cationes y aniones. Cloruros [33], bromuros [34], hidruros [35], oxinitruros [36] y sulfuros [37] son ejemplo de compuestos que cristalizan en este tipo estructural.



**Figura 1.13 Estructura de la perovskita cúbica  $\text{SrTiO}_3$ . Se representan en amarillo los átomos de Sr, azul los átomos de Ti y en rojo los oxígenos.**

Dada la gran versatilidad que presenta la estructura perovskita para acomodar una amplia variedad de iones sin más que satisfacer los estados de oxidación, las propiedades físico-químicas de los compuestos tipo perovskita resultan ser muy diversas.

Aunque la perovskita ideal es cúbica, y el tipo de máxima simetría es el  $\text{SrTiO}_3$  con grupo espacial  $\text{Pm-3m}$  y parámetro de celda unidad  $a = 3.904 \text{ \AA}$  [38], la mayoría de las perovskitas son de menor simetría (tetragonal, ortorrómbica, monoclinica, romboédrica y aún triclínica).

Una de las principales características de esta estructura es la posible variación y combinación de un gran número de cationes en cada una de las posiciones siempre que se mantenga la electroneutralidad del sistema. Esta gran variedad composicional provoca un gran número de diferentes propiedades de los compuestos que adoptan este tipo de estructura, pero a su vez también provoca distorsiones en la red. Las principales distorsiones que se producen son:

- Distorsiones del octaedro, incluyendo desplazamientos del catión B dentro de los mismos.
- Inclinación de los octaedros para acomodar las distancias A-O.
- Desplazamiento del catión A del cubo-octaedro.

El primer tipo de distorsión está asociado a los diferentes estados de oxidación que pueden adoptar los cationes B en la estructura y a la acomodación de las distancias B-O que originan un aumento en la fortaleza de enlace. Así por ejemplo se puede señalar el efecto Jahn-Teller del  $\text{Cu}^{2+}$  ( $[\text{Ar}] 3d^9$ ) en el compuesto  $\text{KCuF}_3$  y el desplazamiento del centro del octaedro del átomo de Ti en el compuesto ferroeléctrico  $\text{BaTiO}_3$  con la consiguiente formación de dipolos que procuran las propiedades ferroeléctricas.

Respecto a la inclinación de los octaedros, es el mecanismo de distorsión más común en perovskitas y compuestos relacionados. Este tipo de distorsión está originada por la necesidad estructural de optimizar la coordinación aniónica del catión A; por ejemplo, cuando el tamaño del catión A es demasiado pequeño, con la inclinación de los octaedros se modifican las distancias A-O al mismo tiempo que la primera esfera de coordinación del catión M permanece inalterada. Unas distancias A-O aumentan y otras disminuyen, con lo que el índice de coordinación de A cambia. Este hecho fue descrito por primera vez en el siglo XIX por Goldschmidt [39], quien calculó el tamaño óptimo de los cationes A y B a partir de los radios iónicos suponiendo un modelo de empaquetamiento compacto de esferas rígidas  $\text{AX}_3$  con  $\frac{1}{4}$  de sus huecos octaédricos ocupados por los cationes B. Goldschmidt introdujo un criterio conocido como factor de tolerancia (t), que se indica en la ecuación 1.9, y que permite predecir si la estructura perovskita va a sufrir inclinación de octaedros en función del radio de los iones que la componen.

$$t = (R_A + R_O) / [2^{1/2}(R_M + R_O)] \quad \text{Ec 1.9}$$

Para la estructura “ideal” de la perovskita el factor  $t = 1$ . Sin embargo, existe un gran número de compuestos con estructura perovskita donde el valor de t toma valores entre 0.81-1.11. El factor de tolerancia nos puede indicar si el sólido adoptará la estructura. Existirá una menor probabilidad de formar compuestos con estructura perovskita cuando el valor del factor t difiera mucho de la unidad.

## 1.5 Materiales para componentes de pilas de combustible tipo SOFC

### 1.5.1 Ánodo

En el ánodo se produce la oxidación del combustible. Las principales características que deben presentar estos materiales son altos valores de conductividad electrónica ( $\sigma > 100 \text{ S.cm}^{-1}$ ) para que sea posible el transporte de los electrones a través del circuito externo hasta el cátodo, conductividad iónica para permitir la oxidación del hidrógeno con los iones  $\text{O}^{2-}$  que se transportan a través del electrolito hasta la superficie del ánodo, estabilidad química a bajas presiones parciales de oxígeno ( $10^{-20} \text{ bar}$ ) y con el resto de componentes de la celda, elevada actividad catalítica en la reacción de oxidación de hidrógeno, coeficientes de expansión térmica similares al del resto de componentes, evitar la deposición de carbón, y debe de ser lo suficientemente delgado para evitar pérdidas por transferencia de masa, pero lo suficientemente grueso para distribuir la corriente [40].

Los primeros materiales que se usaron como ánodos fueron los metales del grupo del Pt o metales de transición como Ni. Se ha comprobado que el Ni es un excelente catalizador en la oxidación del combustible, su principal problema son sus altos valores de coeficiente de expansión térmicos en comparación con los de los electrolitos sólidos más empleados. Otros problemas que presenta el Ni es que a altas temperaturas comienza a sinterizar y que evidentemente no presenta conductividad iónica. En 1970 Spacil [41] patentó el uso como ánodo de un cermet de Ni e YSZ. El empleo de este cermet resolvió en gran medida los problemas comentados anteriormente, a pesar de ello, persistían otros como es que el Ni se oxida y se reduce durante los sucesivos ciclos redox. Una de las alternativas al cermet de Ni-YSZ es desarrollar cermets alternativos con CGO ya que es activo catalíticamente para la oxidación del combustible.

Actualmente las investigaciones se están centrando en la mejora de la estabilidad redox con óxidos de elementos de transición. Estos materiales son en su mayoría materiales con estructura perovskita o derivada de la perovskita. Entre ellos, tal vez los más estudiados han sido materiales basados en  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  y  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Cr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{A}=\text{Sr, Mg, Ca}$ ;  $\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ) [42][43], junto con perovskitas dobles como  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{5+\delta}$  y  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{5+\delta}$  [44]. Estos materiales han mostrado un rendimiento prometedor y una excelente tolerancia redox, pero sólo a altas temperaturas ( $T > 700^\circ\text{C}$ ). La actividad catalítica disminuye notablemente a temperaturas por debajo de  $700^\circ\text{C}$ .

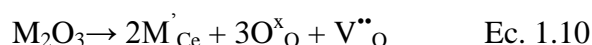
°C, por lo que estos materiales anódicos no pueden operar actualmente en las pilas IT-SOFC. Recientemente, John T. S. Irvine et al., han propuesto como ánodo el material  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ , reportando las buenas prestaciones de este material a 800°C [45].

Esta línea de investigación podrá mejorarse considerablemente en el futuro pero hasta que no se desarrollen materiales con las propiedades adecuadas, ánodos de cermet seguirán siendo la elección de las IT-SOFC.

### 1.5.2 Electrolito

En este tipo de pilas de combustible el electrolito es un óxido sólido que transporta la carga  $\text{O}^{2-}$  desde el cátodo al ánodo separando así las reacciones de oxidación y reducción. Las principales funciones y requerimientos que deben cumplir son: una alta conductividad iónica, aislante electrónico ( $\sigma < 0.01 \text{ S.cm}^{-1}$ ), estable tanto en atmósfera oxidante como reductora, estable química y físicamente con el resto de componentes de la pila desde temperatura ambiente a la temperatura de fijado de ánodo y cátodo y operación de la pila [40].

Las familias de materiales más estudiados son óxidos de zirconio estabilizado con itrio (YSZ) o Sc (ScSZ), óxidos de cerio dopados con Gd (CGO) o Sm y la perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM). Tanto los óxidos de Zr como los de Ce presentan estructura tipo fluorita, donde la sustitución de Zr por cationes con menor estado de oxidación provoca la formación de vacantes aniónicas para así mantener la electroneutralidad, como se representa en la siguiente ecuación empleando la notación Kröger-Vink [46]:



Para cumplir la condición de neutralidad  $[\text{M}_{\text{Ce}}'] = 2[\text{V}_{\text{O}}'']$  se forman vacantes aniónicas que son responsables de la conductividad iónica.

Los electrolitos de YSZ se utilizan básicamente a altas temperaturas (800 - 1000°C), ya que muestran una buena conductividad iónica y buenas propiedades mecánicas. Por el contrario, un descenso en las temperatura provoca una drástica disminución de la conductividad [47][48]. El LSGM presenta valores de conductividad iónica elevada a 800 °C y una buena estabilidad con la gran mayoría de los materiales de cátodo. Su principal inconveniente es el precio del Ga, su evaporación en condiciones reductoras y la tendencia a la formación de fases secundarias que se segregan en los bordes de grano.



Por su parte, los óxidos de cerio dopados con Gd o Sm muestran un gran interés debido a su alta conductividad iónica a relativamente bajas temperaturas y una buena compatibilidad con la gran mayoría de electrodos. Su principal inconveniente es que a elevadas temperaturas se produce la reducción de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  provocando cierta conductividad electrónica y disminuyendo así la eficiencia de la pila.

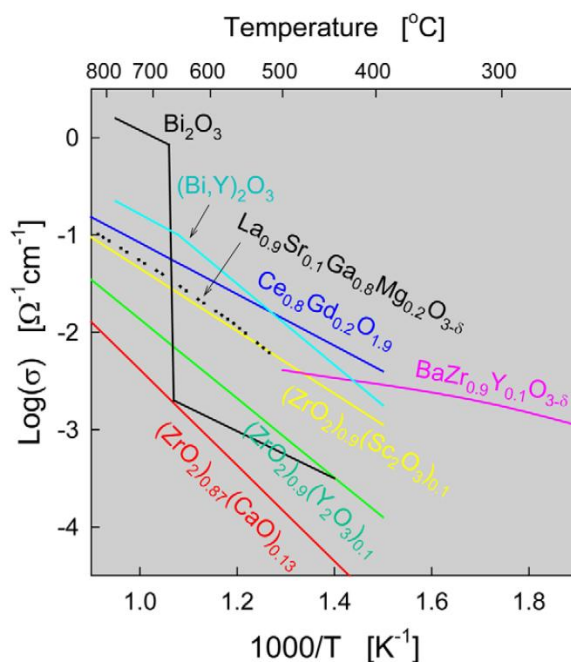


Figura 1.14 Valores de conductividad de los electrolitos más empleados [49].

### 1.5.3 Cátodo

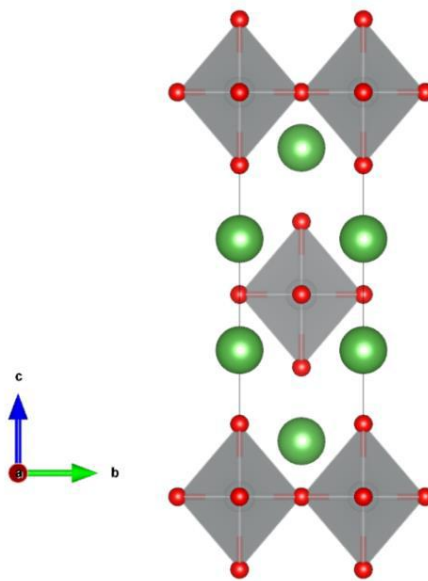
El papel principal del cátodo consiste en activar la reducción electroquímica del oxígeno y permitir el transporte de aniones óxido hacia el electrolito y de electrones provenientes del ánodo, por lo que los materiales deben de tener elevada conductividad electrónica ( $\sigma > 100 \text{ S.cm}^{-1}$ ) y a ser posible, una adecuada conductividad iónica. Sin embargo, debido a las altas energías de activación en el proceso ORR, la resistencia de polarización catódica suele ser la contribución más importante en la resistencia total de la pila [40]. El objetivo es conseguir valores de resistencia de polarización del orden de  $0.15 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ , para lo que resulta fundamental mejorar el comportamiento de los materiales catódicos en el proceso ORR. Los materiales que se empleen en cátodos tienen que ser estables en condiciones oxidantes a la temperatura de trabajo de estos dispositivos y estables químicamente tanto con el electrolito seleccionado como con el colector de corriente. Por otro lado, tanto la microestructura como la porosidad son

factores que afectan de manera importante a los valores de la resistencia de polarización catódica. Coeficientes de expansión térmicos similares entre todos los componentes de la pila son necesarios para conseguir largos tiempo de operación.

Los materiales más empleados como cátodos presentan principalmente estructura Ruddlesden-Popper y estructura perovskita.

### Ruddlesden-Popper

La fórmula general de un sólido con estructura tipo Ruddlesden-Popper (RP) se puede escribir como  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ , [50]. La estructura se construye mediante el apilamiento de capas con estructura tipo NaCl con capas de estructura tipo perovskita, de manera alternada. La estructura cristalina de la fase de  $n = 1$ , que representa el  $Ln_2NiO_4$ , [51] se muestra en la Figura 1.12.



**Figura 1.15 Estructura RP de  $Ln_2NiO_4$  [51] donde se representan los átomos de oxígeno (rojo), átomos lantano (verde) y átomos Ni (gris) todos representados en la celda unidad tetragonal.**

La conductividad iónica de estos materiales se lleva a cabo a través de un complejo mecanismo que combina la migración de oxígenos intersticiales en la lámina tipo NaCl y la migración de vacantes en la lámina tipo perovskita. La contribución de la conducción por intersticiales parece ser mayor que la conducción por vacantes, ya que un aumento en la concentración de oxígeno intersticial, se ha asociado con un incremento de la conductividad iónica del sistema [52][53].

El compuesto  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (Ln siendo un elemento lantánido) ha mostrado valores de conductividad electrónica de  $\approx 65 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $750^\circ\text{C}$  [54][55] y un valor de TEC alrededor de  $11\text{-}14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , valores similares a los que presentan los electrolitos más empleados [25]. El valor de ASR menor para esta familia ( $0.5 \text{ }\Omega.\text{cm}^2$  a  $610^\circ\text{C}$ ) se ha obtenido con  $\text{Ln}=\text{Pr}$  [56]. El principal problema de esta familia de compuestos,  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  es su inestabilidad con los electrolitos YSZ y CGO [57].

### Perovskitas

Para el uso en pilas de combustible a altas temperaturas ( $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ ) el material más empleado es la perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  debido a que a estas temperaturas presenta elevada conductividad electrónica, alta actividad catalítica en el proceso ORR, elevada estabilidad y compatibilidad con los electrolitos más empleados (YSZ, CGO y LSGM) [58]. La sustitución de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  provoca un aumento en la conductividad electrónica debido a la oxidación del  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$  para mantener la electroneutralidad pero sin formación de vacantes aniónicas. Sin embargo, un descenso en la temperatura provoca consecuencias importantes pasando de valores de resistencia de polarización  $< 1 \text{ }\Omega$  a  $900^\circ\text{C}$  a valores de  $\approx 50 \text{ }\Omega$  a  $600^\circ\text{C}$  [59] debido a una baja cinética en el proceso ORR.

Como en el caso de materiales para ánodos, materiales con conductividad mixta MIEC son una buena alternativa para mejorarlos procesos que tienen lugar en el cátodo. En materiales con estructura tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ), la sustitución en la posición A de un catión trivalente por un catión divalente puede originar la formación de vacantes aniónicas y por lo tanto conductividad iónica. Numerosos sistemas con diferentes cationes de formula general  $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_{3-\delta}$  han sido estudiados a lo largo de los últimos años, algunos ejemplo son  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  [60][61],  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  [62],  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Co,Mn})_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  [63][64],  $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  [65][66][67],  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  [68][69],  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  [68][70],  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$  [71][72].

En el caso del  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  que se trata de una cobaltita análoga al LSM, para contenidos bajos en Sr la compensación de carga se produce incrementando el estado de oxidación de Co, mientras que para valores de  $x > 0.4$  se produce la formación de vacantes. En este último caso, tanto la conductividad iónica como la actividad catalítica aumentan con la sustitución de La por Sr, mejorando el rendimiento de la pila [73] y obteniéndose el valor más bajo de ASR ( $0.023 \text{ }\Omega.\text{m}^2$  a  $600^\circ\text{C}$ ) para la composición

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ , utilizando como electrolito CGO [74]. Sin embargo, este compuesto presenta importantes limitaciones como son una baja estabilidad con YSZ a 700 °C formándose fases secundarias ( $\text{SrZrO}_3$  y  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) y altos valores de TEC ( $> 21.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ). Para reducir los problemas relacionados con el TEC se pueden tomar diferentes medidas, trabajar con composites (LSO/CGO), sustituir el La por un elemento de menor tamaño y sustituir el Co por otros elementos de transición (Mn, Fe o Ni).

En cuanto a la sustitución de Co por Fe, la composición idónea encontrada en este sistema es  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , ya que presenta valores altos de conductividad electrónica e iónica, buen comportamiento catalítico y un aumento en la estabilidad a altas temperaturas. La presencia de Fe provoca el descenso del TEC hasta  $15.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [75].

La sustitución total de Fe por Co tiene como principal efecto la disminución de los valores del TEC ( $12.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) hasta valores similares a los electrolitos de óxido de cerio dopados [76], en cambio provoca una disminución importante en el rendimiento del cátodo, obteniéndose valores relativamente altos de ASR, en particular de  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a 800 °C [77].

Otro material estudiado que presenta buenas propiedades como cátodo es  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF). Inicialmente se propuso como membrana permeable al paso del oxígeno, hasta que en el año 2004 Haile y Shao lo emplearon como cátodo, reportando un valor de ASR de menos de  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y densidad de potencia de  $\approx 1 \text{ Wcm}^{-2}$  a 600 °C [64]. Sin embargo, este material presenta importantes inconvenientes como son altos valores TEC, en torno a  $20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  medido desde 25 a 1000 °C [78]. Otro problema potencial de este material es que tiene una baja tolerancia al  $\text{CO}_2$ , descomponiéndose fácilmente en su presencia para formar carbonatos de Ba [79][80][81][82]. Esta baja tolerancia es un inconveniente para muchas fases perovskita que contienen elementos alcalinotérreos [83][84]. La gran mayoría de los trabajos sobre este material se basan en intentos por mejorar su estabilidad, manteniendo l su rendimiento [85].

### **Perovskitas dobles con orden laminar en A**

En la última década, gran parte de las investigaciones se han centrado en una nueva familia de óxidos denominados perovskitas dobles. Estos materiales con fórmula general  $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$  (con A = tierra rara, A'=alcalinotérreos y B elemento de transición)

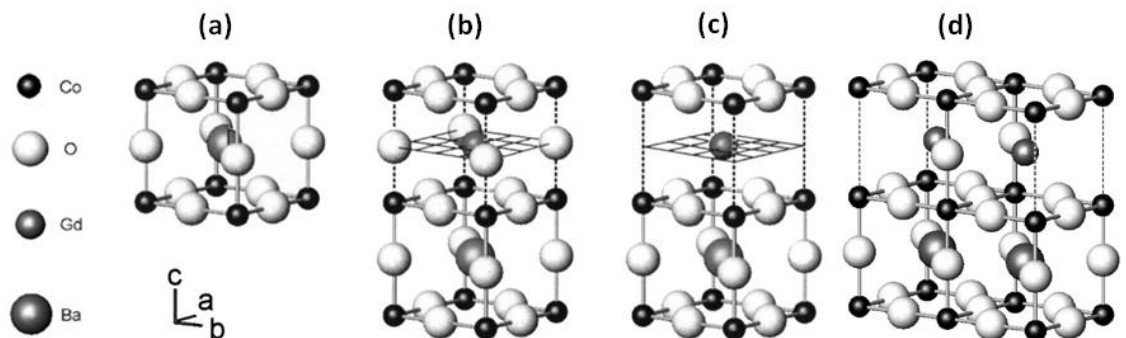
han sido propuestos como la nueva generación de materiales en el uso como cátodos para IT-SOFC [10][14] [44][86][87]. La combinación de cationes de diferente tamaño y diferentes estado de oxidación en la posición A de la perovskita provoca el ordenamiento de los cationes A y A' alternativamente a lo largo del eje c. Si además de este orden laminar de los cationes, estas perovskitas son deficientes en oxígeno, las vacantes aniónicas se sitúan principalmente en los planos del átomo de menor tamaño, provocando la formación de planos donde aumenta la difusión de iones oxígeno en comparación con materiales donde no se produce dicho efecto [88][89]. Taskin et al, sugieren que tanto en el  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  como en el  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  el orden de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  favorece de manera importante la movilidad del oxígeno en la estructura en comparación con estos mismos materiales sin orden catiónico.

Estudios posteriores de dinámica molecular realizados en  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  sugieren que la difusión de oxígeno se produce sólo en los planos  $(\text{GdO})_x$  y disminuye cuando los átomos de Gd y Ba se desordenan debido a que en esta nueva situación la difusión se produce a través de toda la estructura [90]. Estudios experimentales adicionales en  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  demuestran que la difusión de oxígeno se produce de manera anisotrópica, situándose las vacantes en los planos del catión de menor tamaño (tierra rara) y dando lugar a planos donde la conductividad iónica es más elevada [91].

La gran mayoría de los estudios en este tipo de materiales se han centrado en cobaltitas de fórmula general  $\text{ReBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  (RE es un lantánido), debido a sus buenas propiedades de transporte de oxígeno, presencia de vacantes aniónicas [91][87] y altos valores de conductividad electrónica [92][93] convirtiendo a estos materiales como excelentes MIEC. A medida que disminuye el tamaño de la tierra rara disminuyen los valores TEC pero también los valores de conductividad electrónica e iónica [94].

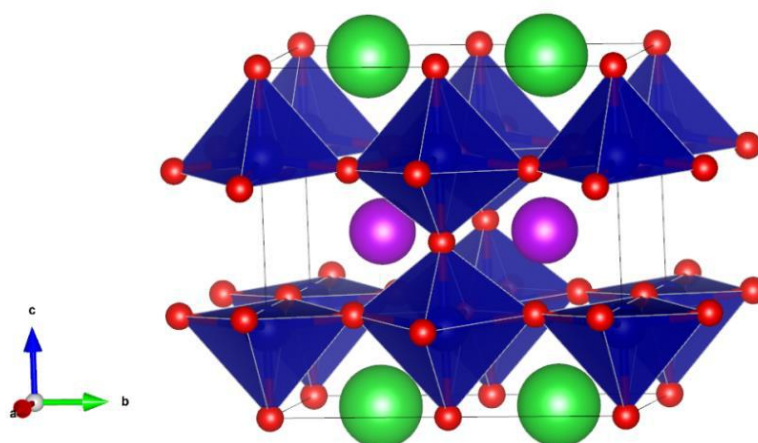
Se han reportado diversos estudios acerca de la estructura cristalina del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (GBCO) en relación con su contenido de oxígeno. La estructura cristalina del GBCO deriva de la denominada estructura tipo 112, estructura relacionada con el tipo perovskita con una celda unidad de  $a_p \times a_p \times 2a_p$  ( $a_p$  se refiere al parámetro de red de la perovskita cubica) debido al orden de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  en planos  $(001)_p$  a lo largo del eje c [95]. Esta estructura está representada en la Figura 1.15b. Si  $\delta \approx 0$ , los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  se ordenaran a lo largo del eje c y los cationes de Co se

coordinarán con el oxígeno mediante pirámides de base cuadrada. En esta estructura, las vacantes de oxígeno se localizan en los planos del  $(\text{GdO})_x$  (Figura 1.5 c).



**Figura 1.5** Estructura perovskita cúbica del  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  donde los cationes de la posición A se encuentran colocados aleatoriamente (a).  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  con los átomos  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  ordenados a lo largo del eje c, duplicando la celda unidad (b). Eliminación de átomos de oxígeno de los planos donde se sitúa el  $\text{Gd}^{3+}$  (c).  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  cuando  $\delta = 0.5$ , los cationes  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  mantienen el orden a lo largo del eje c (d) [88].

Dependiendo del número de vacantes aniónicas que presente el  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  se han propuesto diferentes celdas unidades debido tanto al orden entre los átomos de Gd y Ba como al orden de las vacantes aniónicas [96][97][98][99][100]. En este sentido, se ha reportado una estructura tipo 122 que surge por combinación del orden laminar entre Gd y Ba y de las vacantes aniónicas [98][99]. Este tipo de estructura, representada en la figura 1.15d y 1.16, 122 se ha propuesto para valores de  $\delta > 0.4$  [96][97][98][99][100]. Recientemente, estudios en un monocristal de GBCO con  $\delta = 0.38$  concluyen una celda unidad  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$  [101][102].



**Figura 1.6** Estructura perovskita doble correspondiente a  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [99]; átomos de oxígeno (rojo), átomos de gadolinio (morado), átomos de bario (verde) y átomos de cobalto (azul oscuro) todos representados en la celda unidad ortorrómbica.

El comportamiento electroquímico del GBCO fue reportado por primera vez en 2006 [86]. Estudios electroquímicos en celdas simétricas y empleando  $\text{Ce}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  como electrolito de trabajo, dieron como resultado un valor de resistencia específica de área de  $\approx 0.53 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $645 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Posteriores estudios reportaron una optimización en la temperatura de preparación de los cátodos de las células obteniéndose valores de ASR de  $\approx 0.3$  a  $650 \text{ } ^\circ\text{C}$ , confirmando las excelentes propiedades de este material en el uso como cátodo en IT-SOFC [87]. Sin embargo, la presencia de un elevado contenido en Ba conduce a problemas de estabilidad, en concreto su reacción con el  $\text{CO}_2$  [82][103]. Por el contrario, Tarancón et al, estudiaron la estabilidad del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  en una atmósfera de  $\text{CO}_2$  ( $< 500 \text{ ppm}$  a  $100\%$  de  $\text{CO}_2$ ) observando que no se produce degradación del material y que por lo tanto no se espera una disminución del rendimiento de la pila siempre que trabaje en una concentración de  $\text{CO}_2$  inferior a  $600 \text{ ppm}$  y en un rango de temperaturas entre  $500$  y  $700 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Este material también presenta una buena estabilidad química con los electrolitos más empleados como son LSGM y CGO [104]. Pruebas en pilas de combustible llevadas a cabo con este material con la siguiente configuración: GBCO/LSGM/CGO/Ni-CGO, usando aire y  $\text{H}_2$  como oxidante y combustible respectivamente, mostraron una densidad de densidad de corriente de  $180 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ , valor muy cercano al reportado para el  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , que es de  $240 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  [105].

Uno de los principales problemas que presentan los sistemas  $\text{ReBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  son sus altos valores de coeficientes de expansión térmicos. En el caso del GBCO, el TEC es considerablemente más elevado que el que presentan los principales electrolitos como son YSZ, CGO y LSGM.

Una de las estrategias para reducir estos valores de TEC es el uso de composites (mezcla de electrodo y electrolito) lo que provoca un aumento de los sitios activos y una disminución de los valores TEC. Lee et. al investigaron un composite formado por un  $70 \%$  en peso de GBCO y un  $30 \%$  de CGO reduciendo el valor del TEC del composite hasta  $14.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y obteniendo una densidad de densidad de corriente de  $340$  y  $525 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $650$  y  $700 \text{ } ^\circ\text{C}$  respectivamente en una celda formada por GBCO:30/CGO/Ni-CGO, mostrando un rendimiento prometedor en el uso en cátodos IT-SOFC [106].

Una de las estrategias propuestas encaminadas a disminuir los coeficientes de expansión térmicos y ampliar la estabilidad química de este tipo de materiales en el empleo como cátodos de pilas de combustible tipo IT-SFOC, es sustituir el Co por otros elementos de transición como puede ser Ni, Fe o Cu. Kim et al, señalan que la sustitución de Co por Fe en el sistema  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}$  y  $\text{Gd}$ ) provoca la disminución de los valores de TEC y un aumento de la estabilidad con el electrolito LSGM a altas temperaturas cuando se empleaba Gd [107]. En este mismo sistema, se han reportado valores de ASR de  $\approx 0.11 \Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $650^\circ\text{C}$  para el material  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$  utilizando SCD como electrolito. Pruebas en pilas de combustible llevadas a cabo con este material (Ni-CGO/SCD/GBCF), usando aire como oxidante y  $\text{H}_2$  ( $\approx 3\% \text{H}_2\text{O}$ ) como combustible, mostraron una densidad de corriente de  $746 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $650^\circ\text{C}$  [108]. La sustitución de Co por Ni provoca también una disminución en los valores del TEC; para el óxido de composición  $\text{GdBaCo}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{5+\delta}$  se obtiene un valor de  $15.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pero los valores de ASR aumentan ( $\text{ASR} \approx 0.54 \Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $600^\circ\text{C}$ ) [109].

Otros autores han propuesto la sustitución de Co por Fe y Cu simultáneamente, encontrando que el valor más bajo de TEC ( $14.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) y con valores de ASR de  $0.165$  y  $0.048 \Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $700^\circ\text{C}$  y  $750^\circ\text{C}$  respectivamente corresponde al material de composición  $\text{GdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$ , y utilizando CGO como electrolito [110].

Respecto a la familia de óxidos  $\text{ReBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Re} = \text{lantánidos}$ ), se han investigado otros materiales diferentes al  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  encontrándose valores de ASR lo suficientemente bajos como para el uso de estos materiales como cátodos en SOFCs. Así por ejemplo, Zhou et al. reportaron valores de ASR en el  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  de  $0.098$  y  $0.054 \Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $750^\circ\text{C}$  empleando como electrolito de trabajo SCD y LSMG respectivamente [111]. En el caso del Pr ( $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ), el valor de ASR encontrado fue  $\approx 0.213 \Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $625^\circ\text{C}$  [112]; empleando un composite  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta} + \text{CGO}$  disminuye la ASR hasta un valor de  $0.15 \Omega\cdot\text{cm}^2$  a  $600^\circ\text{C}$  [113]. Al igual que ocurre con el  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  estos materiales presentan valores de TEC elevados respecto al de los electrolitos más empleados. De igual forma, se han realizado estudios que consisten en la sustitución de Co por otro elemento de transición (Fe, Ni, Cu y Mn) [114][115][116][117].

A pesar que han sido muchos los materiales estudiados como cátodos en pilas de combustible tipo SOFC, existe un amplio margen de mejora por lo que la búsqueda de nuevos materiales es necesaria.



## 1.6 Objetivos del trabajo

El objetivo fundamental de este trabajo es la preparación, caracterización estructural y estudio de las propiedades electroquímicas de óxidos derivados del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .

El  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  es un óxido con estructura derivada de la perovskita, conductor mixto (electrónico e iónico) y que presenta propiedades catalíticas frente a la reducción de oxígeno. En base a estas propiedades, el  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ha sido propuesto como un potencial cátodo para pilas de combustible tipo SOFC de temperaturas intermedias que utilicen ceria dopada con gadolinio como electrolito. No obstante, el  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  presenta una serie de limitaciones en este tipo de aplicaciones como son su alto coeficiente de expansión térmica y su reactividad frente a algunos importantes electrolitos que se utilizan en este tipo de dispositivos.

Tomando como punto de partida las propiedades y limitaciones del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , este trabajo plantea como objetivo general el estudio de la influencia que ejerce la sustitución del Co por otros elementos en la estructura cristalina y propiedades de óxidos derivados del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . En este sentido, se han estudiado los sistemas  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ,  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ . Además, y teniendo en consideración los resultados del estudio del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ , se han estudiado óxidos de composición  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

Objetivos particulares del trabajo son la optimización de la preparación de los materiales, puesto que dependiendo de las condiciones de síntesis estos óxidos adoptan diferentes estructuras cristalinas y contenidos en oxígeno; estabilización de estructuras cristalinas con orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ , puesto que implican localización de vacantes en determinadas posiciones que favorecen la conductividad de los aniones óxido y por último establecer las relaciones composición- estructura- propiedades que permitan proponer los materiales con mejores propiedades para su uso como cátodos de pilas de combustible tipo SOFC.

## 1.7 Referencias

- [1] [www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/highlights.html](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/highlights.html)
- [2] [http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/es/FTU\\_5.4.2.pdf](http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/es/FTU_5.4.2.pdf) (Fecha de consulta: 15/10/15).
- [3] O. Yamamoto, “Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects” *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2423–2435.
- [4] Singhal, S. C. and Kendall, K., (2003), *High temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, design and applications*, Tokio, Japan, Elsevier.
- [5] APPICE. “Asociación Española de Pilas de Combustible”. [www.appice.es](http://www.appice.es) (Fecha de consulta: 19/10/15).
- [6] D. B. Meadowcroft, “Some properties of strontium-doped lanthanum chromite” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 2 (2002) 1225–1233.
- [7] J.C.R. Morales, J. Canales Vázquez, D. Marrero-López, Juan Peña-Martínez, D. Pérez-Coll, P. Núñez, C. Savaniu, C. Rodríguez-Placeres, Virginia Martín, B. Ballesteros. “Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)” 1ª Edición 2008.
- [8] A. B. Stambouli, and E. Traversa, “Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 6 (2002) 433–455.
- [9] N. Q. Minh, “Ceramic Fuel Cells” *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 563–588.
- [10] D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, and S. J. Skinner, “Intermediate temperature solid oxide fuel cells” *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 1568.
- [11] K. Huang, and J. B. Goodenough, *Solid oxide fuel cell technology*. 2009.
- [12] N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and technology of ceramic fuel cells* 1995. Elsevier
- [13] J. Larminie, and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*. 2003.
- [14] B. C. Steele, and A. Heinzl, “Materials for fuel-cell technologies” *Nature*, 414 (2001) 345–352.
- [15] D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, and S. J. Skinner, “Intermediate temperature solid oxide fuel cells” *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 1568–1578.
- [16] S. P. Jiang, and S. H. Chan, “A review of anode materials development in solid oxide fuel cells” *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 4405–4439.

- [17] E. Siebert, A. Hammouche, and M. Kleitz, “Impedance spectroscopy analysis of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -yttria-stabilized zirconia electrode kinetics” *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 1741–1753.
- [18] B. C. H. Steele, “Survey of materials selection for ceramic fuel cells: II. Cathodes and anodes” *Solid State Ionics*, 86–88 (1996) 1223–1234.
- [19] J. Van Herle, A. J. J. Mcevoy, and K. R. Thampi, “A study on the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  oxygen cathode” *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 1447–1454.
- [20] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, “Relationship between the steady-state polarization of the SOFC air electrode,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3+\delta}$ /YSZ, and its complex impedance measured at the equilibrium potential” *Solid State Ionics*, 126 (1999) 307–313.
- [21] P. Manning, “Oxygen self-diffusion and surface exchange studies of oxide electrolytes having the fluorite structure” *Solid State Ionics*, 93 (1996) 125–132.
- [22] L. Wang, R. Merkle, J. Maier, T. Acartürk, and U. Starke, “Oxygen tracer diffusion in dense  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  films” *Appl. Phys. Lett.*, 94(2009) 071908.
- [23] A. Demont, M. S. Dyer, R. Sayers, M. F. Thomas, M. Tsiamtsouri, H. N. Niu, G. R. Darling, A. Daoud-Aladine, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, “Stabilization of a complex perovskite superstructure under ambient conditions: Influence of cation composition and ordering, and evaluation as an SOFC cathode” *Chem. Mater.*, 22 (2010) 6598–6615.
- [24] D. Ding, X. Li, S. Y. Lai, K. Gerdes, and M. Liu, “Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration” *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014) 552–575.
- [25] C. Sun, R. Hui, and J. Roller, “Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review” *J. Solid State Electrochem.*, 14 (2009) 1125–1144.
- [26] A. Chroneos, B. Yildiz, A. Tarancon, D. Parfitt, and J. A. Kilner, “Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: mechanistic insights from atomistic simulations” *Energy Environ. Sci.*, 4(2011) 2774–2789.
- [27] J. Fleig, and J. Maier, “The polarization of mixed conducting SOFC cathodes: Effects of surface reaction coefficient, ionic conductivity and geometry” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 1343–1347.
- [28] S. B. Adler, “Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes” *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3554.
- [29] A. Tarancon, M. Burriel, J. Santiso, S. J. Skinner, and J. A. Kilner, “Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells” *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 3799–3813.

- [30] S. B. Adler, "Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes" *Solid State Ionics*, 111 (1998) 125–134.
- [31] S. B. Adler, "Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes" *Chem. Rev.* 104 (2004) 4791–4843.
- [32] A. Tarancón, A. Morata, F. Peiró, and G. Dezanneau, "A molecular dynamics study on the oxygen diffusion in doped fluorites: The effect of the dopant distribution" *Fuel Cells*, 11 (2011) 26–37.
- [33] J. Brynestad, "Temperature dependence of the absorption spectrum of Nickel(II)-doped  $\text{KMgCl}_3$  and the crystal structure of  $\text{KMgCl}_3$ " *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 4652.
- [34] R. Knochenmuss, C. Reber, M. V. Rajasekharan, and H. U. Güdel, "Broadband near-infrared luminescence of  $\text{Cr}^{+3}$  in the elpasolite lattices  $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ , and  $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$ " *J. Chem. Phys.*, 85 (1986) 4280.
- [35] C. E. Messer, J. C. Eastman, R. G. Mers, and A. J. Maeland, "Ternary perovskite phases in systems of lithium hydride with barium, strontium and calcium hydrides" *Inorg. Chem.*, 2 (1964) 776–778.
- [36] P. Bacher, P. Antoine, R. Marchand, P. L'Haridon, Y. Laurent, and G. Roult, "Time-of-flight neutron diffraction study of the structure of the perovskite-type oxynitride  $\text{LaWO}_{0.6}\text{N}_{2.4}$ " *J. Solid State Chem.*, 77 (1988) 67–71.
- [37] A. Clearfield, "The synthesis and crystal structures of some alkaline earth titanium and zirconium sulfides" *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 135–142.
- [38] R. S. Roth, "Classification of perovskite and other  $\text{ABO}_3$ " *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 58 (1957) 75–88.
- [39] H. F. Kay, and P. C. Bailey, "Structure and properties of  $\text{CaTiO}_3$ ," *Acta Crystallogr.*, 10 (1957) 219–226.
- [40] J. Alvarado-Flores and L. Ávalos-Rodríguez "Materiales para cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)" *Rev. Mex. Fis.*, 59 (2013) 66–87.
- [41] H. S. Spacil, Patente US 3503809 (1970).
- [42] I. Yasuda, and M. Hishinuma, "Chemical diffusion in polycrystalline calcium-doped lanthanum chromites" *J. Solid State Chem.*, 115 (1995) 152–157.
- [43] I. Yasuda, "Precise determination of the chemical diffusion coefficient of calcium-doped lanthanum chromites by means of electrical conductivity relaxation" *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1268.
- [44] J. a. Kilner, and M. Burriel, "Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells" *Annu. Rev. Mater. Res.*, 44 (2014) 365–393.

- [45] S. Sengodan, S. Choi, A. Jun, T. H. Shin, Y. W. Ju, H. Y. Jeong, J. Shin, J. T. S. Irvine, and G. Kim, “Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells” *Nat. Mater.*, 14 (2014) 205–209.
- [46] Kröger, F. A., & Vink, H. J. (1956). Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid state physics*, 3 (1956) 307-435.
- [47] P. Manning, “The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol % single crystal yttria stabilised zirconia” *Solid State Ionics*, 100 (1997) 1–10.
- [48] M. Sahibzada, B. C. H. Steele, D. Barth, R. A. Rudkin, and I. S. Metcalfe, “Operation of solid oxide fuel cells at reduced temperatures” *Fuel*, 78 (1999) 639–643.
- [49] S. M. Haile, “Fuel cell materials and components” *Acta Mater.*, 51 (2003) 5981–6000.
- [50] S. N. Ruddlesden, and P. Popper, “New compounds of the  $K_2NiF_4$  type” *Acta Crystallogr.*, 10 (1957) 538–539.
- [51] Grande, B Müller-Buschbaum, Hk., “Über Oxocuprate. XVIII. Zur Kenntnis von  $Sr_2CuO_2Br_2$  mit einem Beitrag über  $La_2NiO_4$ ” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156 (1997) 152–156.
- [52] M. Al Daroukh, V. V Vashook, H. Ullmann, F. Tietz, and I. A. Raj, “Oxides of the  $AMO_3$  and  $A_2MO_4$ -type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion” 158 (2003) 141–150.
- [53] V. V Kharton, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, and F. M. B. Marques, “Oxygen ion transport in  $La_2NiO_4$ -based ceramics” *Journal of materials chemistry*, 9 (1999) 2623-2629.
- [54] E. Boehm, J. M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J. C. Grenier, and P. Stevens, “Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric  $Ln_{2-x}NiO_{4+\delta}$  oxides” *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2717–2725.
- [55] R. Sayers, R. A. De Souza, J. A. Kilner, and S. J. Skinner, “Low temperature diffusion and oxygen stoichiometry in lanthanum nickelate” *Solid State Ionics*, 181 (2010) 386–391.
- [56] F. Mauvy, C. Lalanne, J. M. Bassat, J. C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, and P. Stevens, “Electrode properties of  $Ln_2NiO_{4+\delta}$  ( $Ln=La, Nd, Pr$ )” *J. Electrochem. Soc.*, 153(2006) A1547.
- [57] R. Sayers, J. Liu, B. Rustumji, and S. J. Skinner, “Novel  $K_2NiF_4$ -type materials for solid oxide fuel cells: Compatibility with electrolytes in the intermediate temperature range” *Fuel Cells*, 8 (2008) 338–343.

- [58] A. J. Jacobson, “Materials for solid oxide fuel cells” *Chem. Mater.*, 22 (2010) 660–674.
- [59] S. P. Jiang, and W. Wang, “Fabrication and performance of GDC-impregnated (La,Sr)MnO<sub>3</sub> cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells” *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A1398.
- [60] C. Y. Park and a J. Jacobson, “Electrical conductivity and oxygen nonstoichiometry of La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.55</sub>Ti<sub>0.45</sub>O<sub>3-delta</sub>” *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) J65–J73.
- [61] B. Ma, U. Balachandran, J. H. Park, and C. U. Segre, “Determination of chemical diffusion coefficient of SrFeCo<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> by the conductivity relaxation method” *Solid State Ionics*, 83 (1996) 65–71.
- [62] N. E. Trofimenko, and H. Ullmann, “Oxygen stoichiometry and mixed ionic-electronic conductivity of Sr<sub>1-a</sub>Ce<sub>a</sub>Fe<sub>1-b</sub>Co<sub>b</sub>O<sub>3-x</sub> perovskite-type oxides” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 1241–1250.
- [63] E. Girdauskaite, H. Ullmann, V. Vashook, U. Guth, G. Caraman, E. Bucher, and W. Sitte, “Oxygen transport properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-x</sub> and Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-x</sub> obtained from permeation and conductivity relaxation experiments” *Solid State Ionics*, 179 (2008) 385–392.
- [64] Z. Shao, and S. M. Haile, “A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells” *Nature*, 431 (2004) 170–173.
- [65] S. Wang, H. Zhong, and Y. Zou, “Electrochemical properties of the Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>–La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.15</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> (LSGMC5)/LSGMC5 interface modified by an LSGMC5 interlayer synthesized using the citrate method” *J. Power Sources*, 161 (2006) 1154–1160.
- [66] C. Xia, and M. Liu, “Low-temperature SOFCs based on Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> fabricated by dry pressing” *Solid State Ionics*, 144 (2001) 249–255.
- [67] C. Xia, W. Rauch, F. Chen, and M. Liu, “Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> cathodes for low-temperature SOFCs” *Solid State Ionics*, 149 (2002) 11–19.
- [68] J. E. Soc, “Oxygen exchange and diffusion coefficients of strontium-doped lanthanum ferrites by electrical conductivity relaxation oxygen exchange and diffusion coefficients of strontium-doped lanthanum ferrites by electrical conductivity relaxation” *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1060–1067.
- [69] I. A. Starkov, S. F. Bychkov, S. A. Chizhik, and A. P. Nemudry, “Perovskite in isostoichiometric mode” *Chem. Mater.*, 26 (2014) 2113–2120.
- [70] M. Sogaard, P. Vang Hendriksen, and M. Mogensen, “Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum ferrite” *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) 1489–1503.

- [71] D. P. Fagg, V. V. Kharton, J. R. Frade, and A. A. L. Ferreira, “Stability and mixed ionic–electronic conductivity of (Sr,La)(Ti,Fe)O<sub>3-δ</sub> perovskite” *Solid State Ionics*, 15 (2003) 45–57.
- [72] D. P. Fagg, J. C. Waerenborgh, V. V. Kharton, and J. R. Frade, “Redox behavior and transport properties of La<sub>0.5-x</sub>Sr<sub>0.5-x</sub>Fe<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>O<sub>3-d</sub> (0<x<0.1) validated by Mössbauer spectroscopy” *Solid State Ionics*, 146 (2002) 87–93.
- [73] A. Orera and P. R. Slater, “New chemical systems for solid oxide fuel cells” *Chem. Mater.*, 22 (2010) 675–690.
- [74] L. Dieterle, P. Bockstaller, D. Gerthsen, J. Hayd, E. Ivers-Tiffée, and U. Guntow, “Microstructure of nanoscaled La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 249–258.
- [75] A. Aguadero, L. Fawcett, S. Taub, R. Woolley, K. T. Wu, N. Xu, J. A. Kilner, and S. J. Skinner, “Materials development for intermediate-temperature solid oxide electrochemical devices” *J. Mater. Sci.*, 47 (2012) 3925–3948.
- [76] F. Tietz, I. Arulraj, M. Zahid, and D. Stover, “Electrical conductivity and thermal expansion of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>(Mn,Fe,Co)O<sub>3-δ</sub> perovskites” *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1753–1756.
- [77] J. M. Ralph, C. Rossignol, and R. Kumar, “Cathode materials for reduced-temperature SOFCs” *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1518.
- [78] S. McIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank, and H. J. M. Bouwmeester, “Oxygen stoichiometry and chemical expansion of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> measured by in situ neutron diffraction” *Chem. Mater.*, 3 (2006) 2187–2193.
- [79] M. Arnold, H. Wang, and A. Feldhoff, “Influence of CO<sub>2</sub> on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)(Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O<sub>3-δ</sub> membranes” *J. Memb. Sci.*, 293 (2007) 44–52.
- [80] A. Yan, M. Cheng, Y. Dong, W. Yang, V. Maragou, S. Song, and P. Tsiakaras, “Investigation of a Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> based cathode IT-SOFC” *Appl. Catal. B Environ.*, 66 (2006) 64–71.
- [81] A. Yan, V. Maragou, A. Arico, M. Cheng, and P. Tsiakaras, “Investigation of a Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> based cathode SOFC” *Appl. Catal. B Environ.*, 76 (2007) 320–327.
- [82] A. Yan, M. Yang, Z. Hou, Y. Dong, and M. Cheng, “Investigation of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> as cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells both in the absence and presence of CO<sub>2</sub>” *J. Power Sources*, 185 (2008) 76–84.
- [83] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, and P. F. Kerko, “Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes” *J. Memb. Sci.*, 163 (1999) 307–317.

- [84] L. S. Gao, “Role of water vapour pressure on the electrical conductivity of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_3$ ” *J. Mat. Sci. Lett.*, 17 (1998) 75–77.
- [85] A. Demont, R. Sayers, M. A. Tsiamtsouri, S. Romani, P. A. Chater, H. Niu, C. Mart, Z. Xu, Z. Deng, Y. Bre, M. F. Thomas, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, “Single sublattice endotaxial phase separation driven by charge frustration in a complex oxide” *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 10114–10123.
- [86] A. Chang, S. J. Skinner, and J. A. Kilner, “Electrical properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  for ITSOFC applications” *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2009–2011.
- [87] A. Tarancon, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernandez-Ramirez, and J. A. Kilner, “Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells” *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 3175–3181.
- [88] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, “Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites” *Prog. Solid State Chem.*, 35 (2007) 481–490.
- [89] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, “Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering” *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 1–3.
- [90] D. Parfitt, A. Chroneos, A. Tarancón, and J. a. Kilner, “Oxygen ion diffusion in cation ordered/disordered  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ” *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 2183.
- [91] M. Burriel, J. Peña-Martínez, R. J. Chater, S. Fearn, A. V. Berenov, S. J. Skinner, and J. A. Kilner, “Anisotropic oxygen ion diffusion in layered  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ” *Chem. Mater.*, 24 (2012) 613–621.
- [92] A. Tarancon, D. Marrerolopez, J. Pena-Martínez, J. Ruiz-Morales, and P. Núñez, “Effect of phase transition on high-temperature electrical properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  layered perovskite” *Solid State Ionics*, 179 (2008) 611–618.
- [93] L. Zhao, J. Shen, B. He, F. Chen, and C. Xia, “Synthesis, characterization and evaluation of  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 3658–3665.
- [94] J. H. Kim, L. Mogni, F. Prado, A. Caneiro, J. A. Alonso, and A. Manthiram, “High temperature crystal chemistry and oxygen permeation properties of the mixed ionic-electronic conductors  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln=Lanthanide)” *J Electrochem Soc*, 156 (2009) B1376–B1382.
- [95] L. Er-Rakho, C. Michel, P. Lacorre, and B. Raveau, “ $\text{YBaCuFeO}_{5+\delta}$ : A novel oxygen-deficient perovskite with a layer structure” *J. Solid State Chem.*, 73 (1988) 531–535.
- [96] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, “Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , closely related to the ‘112’ structure” *J. Solid State Chem.*, 142 (1999) 247–260.



- [97] W. S. Kim, E. O. Chi, H. S. Choi, N. H. Hur, S. J. Oh, and H. C. Ri, “Reentrant paramagnetic behavior and spin-state transition in the layered cobalt oxide  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ” *Solid State Commun.*, 116 (2000) 609–614.
- [98] Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, and A. Nakamura, “Metal-insulator transition induced by a spin-state transition in  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\delta=0.5$ )” *Phys. Rev. B*, 61 (2000) R13325–R13328.
- [99] C. Frontera, J. L. García-Muñoz, a. Llobet, and M. a. G. Aranda, “Selective spin-state switch and metal-insulator transition in  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ” *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 180405.
- [100] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, “Transport and magnetic properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  single crystals: A cobalt oxide with square-lattice  $\text{CoO}_2$  planes over a wide range of electron and hole doping” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 71 (2005) 1–28.
- [101] N. Ishizawa, T. Asaka, T. Kudo, K. Fukuda, N. Abe, and T. Arima, “Incommensurate structure of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\delta \sim 0.38$ )” *J. Solid State Chem.*, 198 (2013) 532–541.
- [102] N. A. Nobuo Ishizawa, Toru Asaka, Tatsunari Kudo, Koichiro Fukuda, Akira Yasuhara and and T. Arima, “Structural evolution of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  ( $x=7/11$ ) at elevated temperatures” *Chem. Mat.*, 26 (2014) 6503–6517.
- [103] A. Yan, B. Liu, Y. Dong, Z. Tian, D. Wang, and M. Cheng, “A temperature programmed desorption investigation on the interaction of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxides with  $\text{CO}_2$  in the absence and presence of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$ ” *Appl. Catal. B Environ.*, 80 (2008) 24–31.
- [104] A. Tarancón, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, A. Morata, J. Ruiz-Morales, and P. Núñez, “Stability, chemical compatibility and electrochemical performance of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  layered perovskite as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells” *Solid State Ionics*, 179 (2008) 2372–2378.
- [105] J. Peña-Martínez, A. Tarancón, D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, and P. Núñez, “Evaluation of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as cathode material for doped lanthanum gallate electrolyte IT-SOFCs” *Fuel Cells*, 8 (2008) 351–359.
- [106] D. K. K. Seung Jun Lee, Dong Seok Kim, “High-performance  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  composite cathode for solid oxide fuel cells” *Curr. Appl. Phys.*, 11 (2010) 1–4.
- [107] Y. N. Kim, J. H. Kim, and A. Manthiram, “Effect of Fe substitution on the structure and properties of  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}$  and  $\text{Gd}$ ) cathodes” *J. Power Sources*, 195 (2010) 6411–6419.

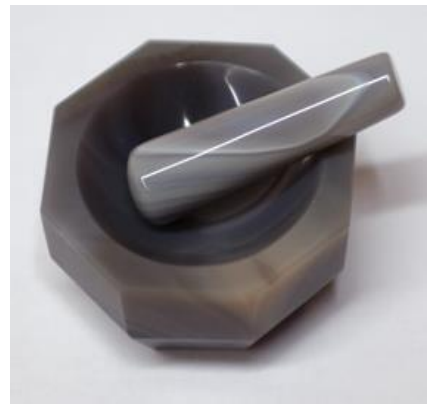
- [108] H. Ding, and X. Xue, “Layered perovskite  $\text{GdBaCoFeO}_{5+x}$  as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 4316–4319.
- [109] B. Wei, Z. Lü, D. Jia, X. Huang, Y. Zhang, and W. Su, “Thermal expansion and electrochemical properties of Ni-doped  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  double-perovskite type oxides” *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 3775–3782.
- [110] S. H. Jo, P. Muralidharan, and D. K. Kim, “Enhancement of electrochemical performance and thermal compatibility of  $\text{GdBaCo}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Cu}_{2/3}\text{O}_{5+\delta}$  cathode on  $\text{Ce}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  electrolyte for IT-SOFCs” *Electrochem. commun.*, 11 (2009) 2085–2088.
- [111] J. H. Kim, Y. Kim, P. A. Connor, J. T. S. Irvine, J. Bae, and W. Zhou, “Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *J. Power Sources*, 194 (2009) 704–711.
- [112] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu, “Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs” *Acta Mater.*, 56 (2008) 4876–4889.
- [113] G. Kim, S. Wang, a. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. A. Mims, “Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  with a perovskite related structure and ordered A cations” *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 2500.
- [114] S. Choi, J. Shin, and G. Kim, “The electrochemical and thermodynamic characterization of  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $x=0, 0.5, 1$ ) infiltrated into yttria-stabilized zirconia scaffold as cathodes for solid oxide fuel cells” *J. Power Sources*, 201 (2012) 10–17.
- [115] J. H. Kim, and a. Manthiram, “Layered  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$  perovskite oxides as cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells” *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 7551–7557.
- [116] Y. N. Kim, and A. Manthiram, “Layered  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) B276.
- [117] T. Broux, M. Bahout, J. M. Hanlon, O. Hernández, S. Paofai, A. Berenov, and S. J. Skinner, “High temperature structural stability, electrical properties and chemical reactivity of  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) for use as cathodes in solid oxide fuel cells” *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 17015–17023.

## Capítulo 2

---

### Técnicas experimentales

---

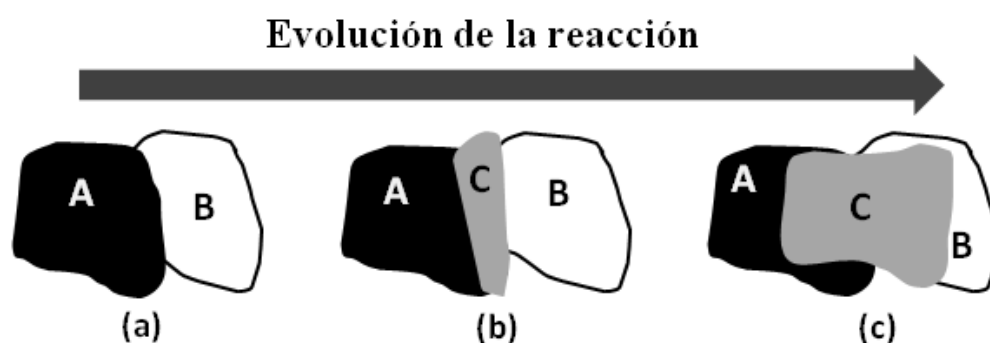


## 2.1 Síntesis de los materiales

### *Método cerámico*

Todos los materiales objeto de este estudio han sido sintetizados mediante el método cerámico.

El método cerámico consiste en la mezcla de los óxidos u otras sales de los metales involucrados mediante molienda, seguida de los tratamientos térmicos necesarios para dar lugar a la difusión de los componentes del compuesto final. Debido a que la mezcla se produce a escala macroscópica, son necesarios temperaturas y tiempos de calentamiento muy elevados que permitan la difusión de los elementos químicos durante el proceso de reacción. En la figura 2.1 se muestra el esquema de reacción en estado sólido que se produce durante la síntesis empleando el método cerámico.



**Figura 2.1** Esquema de la reacción en estado sólido en la que se basa el método cerámico. Los reactivos A y B reaccionan para formar el producto C.

En el caso de los alcalinotérreos (bario), los compuestos de partida elegidos son los carbonatos, mientras que en el caso de los metales de transición y tierras raras se parte de sus óxidos más estables. Todos los reactivos utilizados son de una pureza elevada (Aldrich 99.99%). Los reactivos se mezclan y se homogenizan a mano en un mortero de ágata. La mezcla se compacta (en forma de pastilla), para favorecer el contacto entre partículas de reactivos, y por tanto la nucleación del producto y la difusión de los iones durante la síntesis [1]. Esta última se ve favorecida y acelerada por el empleo de altas temperaturas de reacción. El proceso de síntesis depende de factores termodinámicos y cinéticos, por lo que además de las temperaturas de reacción adecuadas fue necesario

controlar las velocidades de enfriamiento (técnicas de templado o “quenching” o enfriamientos lentos) para la obtención de fases puras. Otro parámetro importante fue el empleo de diferentes atmósferas de reacción (aire, oxígeno o argón) que influyen en el contenido de oxígeno de los materiales en estudio.

Para la obtención de fases puras, las muestras se someten a tratamientos térmicos acumulativos en diferentes atmósferas, con una duración que varía, en general, entre las 12 y las 48 horas. Las temperaturas de los tratamientos térmicos se eligieron en función del sistema en estudio, como se expondrá a lo largo de cada capítulo.

## **2.2. Determinación del contenido de oxígeno de los materiales**

La determinación del contenido en oxígeno de los materiales se realizó empleando dos técnicas: valoración redox y análisis termogravimétrico (ATG) a 950°C en  $N_2+H_2$  ( $H_2 < 5.7\%$ ).

### **2.2.1 Valoración redox con $K_2Cr_2O_7$**

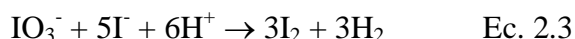
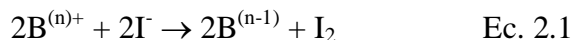
Se llevaron a cabo siete experimentos paralelos para cada análisis. El método de valoración se basa en la disolución de la muestra en solución ácida y la posterior reducción de las especies con un agente reductor apropiado ( $Fe^{2+}$ ). Para evitar la oxidación de los elementos presentes en la disolución por el oxígeno atmosférico durante todo el proceso de valoración se pasará una corriente de gas argón (pureza  $\geq 99.999$ ). La muestra se disuelve en 20 ml de HCl y posteriormente se añaden 60 ml de agua destilada y 5 ml de ácido fosfórico. De esta forma conseguimos la reducción de las especies (trivalentes y tetravalentes) y la formación de  $Fe^{3+}$  en cantidades estequiométricas. Los iones  $Fe^{2+}$  restantes se valoran con una disolución de  $K_2Cr_2O_7$   $5 \cdot 10^{-3} M$ . Como indicador se utilizó una disolución 0.01 M de sulfato de Fe (II) tris (5,6-dimetil-1,10-fenantrolina), el punto final se detecta visualmente, se produce un cambio en la disolución de rojo a un color amarillo-verdoso [2].

### **2.2.2 Valoración yodométrica**

Al igual que en la valoración redox con  $K_2Cr_2O_7$ , se realizaron al menos siete experimentos en paralelo para cada análisis y durante todo el proceso de valoración se pasó una corriente de gas argón (pureza  $\geq 99.999$ ).

La muestra ( $\approx 50$  mg) se disuelve en medio ácido (HCl 1M) y se añade un exceso de KI (Ecuación 2.1). Una vez disuelta la muestra, la disolución se valora con tiosulfato

sódico 0.1 M (Ecuación 2.2). Para observar el punto final de la valoración añadimos almidón. El punto final de la valoración yodométrica se alcanza cuando la disolución se vuelve transparente. Previamente, la disolución de tiosulfato sódico empleada se valoró con yodato potásico disuelto en agua destilada, KI y ácido sulfúrico 1M.



El contenido de oxígeno de la muestra se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$O = \frac{M_{red}}{\frac{m_{MO}}{n_{ex}} - M_{oxy}} + O_{red}$$

donde  $M_{red}$  es la masa molecular reducida antes de comenzar la valoración,  $m_{MO}$  es la masa de muestra utilizada en la valoración,  $n_{ex}$  es el numero de moles de oxígeno generados,  $M_{oxy}$  es la masa molecular y  $O_{red}$  es el contenido de oxígeno de la muestra reducida [3].

### 2.2.3 Reducción termogavimétrica

La reducción de los materiales bajo una atmósfera de  $N_2+H_2$  ( $H_2 < 5.7\%$ ) provoca diferentes reacciones como son la eliminación del agua superficial, descomposición de óxidos complejos y la reducción progresiva a metales en algunos casos [4]. Estos experimentos se llevaron a cabo en un “TA Instrument apparatus” (modelo SDT Q600) en el Departamento de Química Inorgánica I (Universidad Complutense de Madrid).

## 2.3 Caracterización estructural de los materiales

La estructura cristalina de todos los materiales objeto de este estudio se ha determinado mediante las técnicas experimentales que se describen a continuación.

### 2.3.1. Difracción de rayos x de polvo (XRD)

El seguimiento de la evolución de la reacción y formación de las diferentes fases con los diferentes tratamientos térmicos se realizó mediante difracción de rayos X de polvo. Se utilizó un difractómetro Siemens D5000 realizando barridos de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $70^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.04^\circ$  y tiempo de conteo de 0.5 segundos por paso. Una vez sintetizadas las fases puras, los parámetros reticulares de la celda unidad de su

estructura cristalina se han determinado a partir del ajuste de perfil de los diagramas de difracción empleando un difractómetro de polvo Panalytical X'PERT PRO MPD equipado con un monocromador primario de germanio y un detector rápido X'Celerator, realizando barridos de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  a  $90^\circ$ , con un tamaño de paso de  $0.017^\circ$  y tiempos de conteo de 15s.

El ajuste del perfil de los diagramas de difracción se realizó mediante el programa de cálculo FULLPROF[5], basado en un método de deconvolución que descompone los diagramas de difracción de rayos X en las reflexiones de Bragg y permite obtener los parámetros que definen la posición, intensidad y forma de cada reflexión.

### **2.3.2. Difracción de rayos X en polvo a diferentes temperaturas**

La caracterización estructural de los materiales en función de la temperatura es fundamental para comprobar la existencia de transiciones de fase que puedan influir en las propiedades físicas a estudiar. Además, mediante este tipo de estudios podemos determinar los valores del coeficiente de expansión térmica (TEC de Thermal Expansion Coefficient) de los materiales a partir de la variación de sus parámetros reticulares con la temperatura. Las medidas de DRX variando la temperatura *in situ* son realizadas empleando un difractómetro Multi-Propósito PANalytical modelo X'Pert PRO MPD. Este difractómetro está provisto de una cámara de alta temperatura AntonPaar HTK2000 que permite estabilizar la temperatura durante los experimentos. La preparación de la muestra se realiza añadiendo una pequeña cantidad de polvo suspendido en acetona a una lámina de Pt colocada sobre una tira de Ta, que actúa como elemento calefactor.

La velocidad de calentamiento es de  $5\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  y con un tiempo de espera para estabilizar la temperatura de 10 minutos. El rango de temperatura de las medidas se elige en función de las transformaciones observadas en análisis termogravimétricos y simulando las condiciones empleadas durante la caracterización electroquímica.

### **2.3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (SAED, HRTEM, STEM) y técnicas asociadas (XEDS, EELS, EWR).**

La estructura y microestructura cristalinas de los materiales sintetizados se caracterizó mediante difracción de electrones de área de selección (SAED, Selected Area Electron Diffraction), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, High

Resolution Transmission Electron Microscopy) y microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy), en el Centro de Microscopia Electrónica Luis Bru de la Universidad Complutense de Madrid.

Los experimentos de SAED y HRTEM se realizaron en un microscopio electrónico con filamento de emisión de campo (FEG: Field EmissionGun) JEOL-3000F con voltaje de aceleración de 300 keV, resolución de 0.17 nm y una aberración esférica  $C_s = 0.6$  mm, con un goniómetro de doble inclinación ( $\pm 25^\circ$ ) y un sistema para microanálisis XEDS (EnergyDispersive X-raySpectroscopy) LINK ISIS 300.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se recogieron con una cámara CCD de multibarrido. El procesado de las imágenes se ha realizado con el software Digital Micrograph diseñado por Gatan.

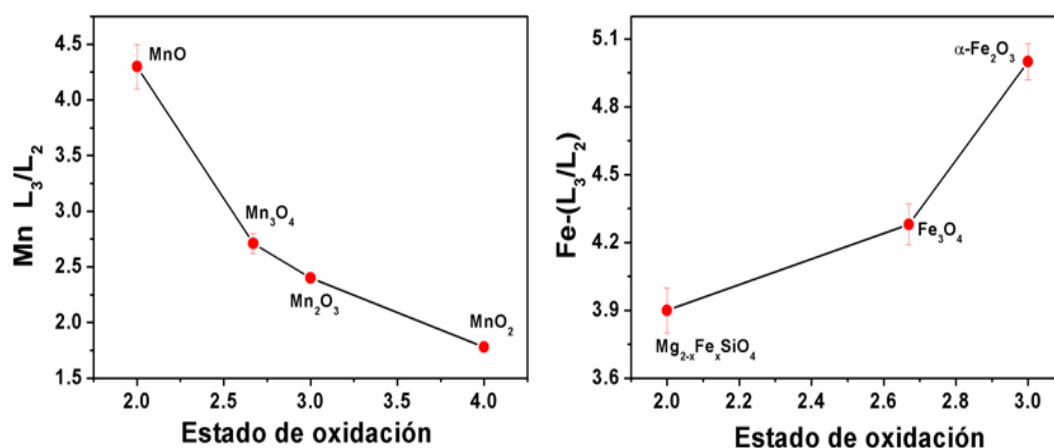
Los experimentos de HAAD-STEM y BF-STEM (High Angle Annular Dark Field- Scanning Transmission Electron Microscopy y Bright Field- ScanningTransmission Electron Microscopy) se han realizado en un microscopio JEOL JEM ARM 200cF (voltaje de aceleración de 200 kV) con corrección de aberración en la lente condensadora y resolución punto a punto de 0.08 nm en modo STEM. Las imágenes de HAADF-STEM permiten una interpretación directa debido a que la intensidad del contraste depende del número atómico de los átomos que forman la imagen [6]. Por tanto, las imágenes de HAADF-STEM, en combinación con los mapas de EELS, nos van a dar información directa de la colocación de los átomos en la estructura. Sin embargo, y como es de esperar debido a que el contraste es directamente proporcional al número atómico, cuando hay átomos pesados en la estructura cristalina, los átomos ligeros se visualizan con dificultad. Por el contrario, las imágenes en modo BF permiten visualizar los átomos pesados y ligeros simultáneamente [7][8].

Existen técnicas acopladas al microscopio electrónico que permiten el análisis composicional de regiones del cristal inferior a 10 nm de diámetro. Las técnicas empleadas en nuestro trabajo fueron:

- Espectroscopía EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) [9]. Esta técnica nos ha permitido determinar el estado de oxidación medio de los cationes Fe y/o Mn presentes en los materiales y, en combinación con la valoración redox, deducir el contenido en oxígeno.



El ELNES (Energy Loss Near Edge Structure) de los bordes de ionización de la capa L de los metales de transición de óxidos presenta bandas (denominadas White-lines) características de las transiciones entre orbitales 2p internos y orbitales d no ocupados [9]. La relación de intensidad de las bandas ( $L_3/L_2$ ) es uno de los métodos que permite la determinación de los estados de oxidación del metal de transición en cuestión [10]. La determinación de los estados de oxidación medios del Mn y del Fe se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por Schmid y Mader [11], que consiste en construir una gráfica que relaciona la relación de intensidad  $L_3/L_2$  con diferentes estados de oxidación del metal de transición en diferentes óxidos de dicho metal que se utilizan como patrones. El valor de la relación de intensidad  $L_3/L_2$  del metal de nuestro material, determinada a partir de espectros de al menos 10 cristales diferentes, se interpola en la gráfica de los óxidos patrón para así determinar el estado de oxidación del metal de transición de nuestro compuesto. Las Figuras 2.2a y 2.2b muestran las gráficas de la relación de intensidad  $L_3/L_2$  frente al estado de oxidación del metal de transición de diferentes óxidos patrón de Mn y de Fe respectivamente.



**Figura 2.2** Relación de intensidades  $L_3/L_2$  en función del estado de oxidación del Mn (a) y del Fe (b) de óxidos de estos elementos.

La adquisición de los espectros EELS se llevó a cabo utilizando el microscopio electrónico JEOL-3000Fo un microscopio PHILIPS CM200FEG, con voltaje de aceleración de 200 KV, resolución entre puntos de 0.24 nm y tamaño mínimo de haz de electrones de 0.2 nm, GIF 200 para adquirir espectros EELS con resolución de energía de 0.8 eV y para adquirir imágenes y diagramas de difracción con filtro de energía (EFTEM). El PHILIPS CM200FEG está equipado con portamuestras de bajo fondo (Be) de doble inclinación ( $\pm 30^\circ$ ) y portamuestras de enfriamiento ( $-170^\circ\text{C}$ ) GATAN de bajo fondo. La técnica de EELS también se ha utilizado para realizar mapas de

distribución de los metales a nivel atómico en la estructura cristalina de algunos de los compuestos. Estos experimentos se realizaron en el microscopio JEOL JEM ARM 200cF.

- Espectroscopía por dispersión de energías de rayos X (XEDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Esta técnica de caracterización utiliza los rayos X característicos provenientes de una muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ella. Los análisis se han realizado en sistemas LINK modelo EXL acoplados a los microscopios de transmisión JEOL 2000 FX y JEOL JEM 3000 F. Se analizaron una media de 50 cristales de cada una de las muestras.

- EWR (Exit Wave Reconstruction). La interpretación de las imágenes HRTEM no siempre resulta intuitiva debido a las aberraciones del sistema de lentes electromagnéticas del microscopio. La información cualitativa que puede obtenerse mediante HRTEM está limitada por la resolución de punto o Scherzer [12], pero en el caso de equipos que disponen de fuentes de electrones coherentes (emisión de campo) la resolución límite que en realidad puede alcanzarse se encuentra más allá de la resolución Scherzer, llevando el límite resolución al límite de información del microscopio. Para ello, se emplea la reconstrucción de la fase tras su interacción con el material objeto de estudio (Exit Wave Reconstruction) [13]. La información límite puede alcanzarse mediante la corrección de los cambios de fase debidos a la aberración esférica (Cs) de la lente objetivo y al grosor del cristal. Los programas True Image [14] y/o IWFR [15] pueden utilizarse para llevar a cabo la reconstrucción. Una gran ventaja que presenta esta técnica es que tanto la amplitud como la fase de la onda electrónica son recuperadas, de forma que es posible obtener imágenes donde se pueden visualizar elementos ligeros como el oxígeno o el litio [16] que resulta imposible mediante HRTEM convencional.

## **2.4 Estabilidad térmica de los materiales al aire**

### **Análisis Termogravimétrico (ATG)**

Posibles variaciones con la temperatura, tanto en la estructura cristalina como en el contenido de oxígeno de los materiales en estudio, pueden dar lugar a importantes variaciones en el volumen de la red cristalina, lo que puede limitar su uso como cátodos en SOFC. Estas variaciones de volumen conducirán a valores en los coeficientes de

expansión térmicos elevados e incompatibles con los electrolitos más empleados actualmente. La variación del contenido en oxígeno de los compuestos con la temperatura se ha estudiado mediante Análisis Termogravimétrico.

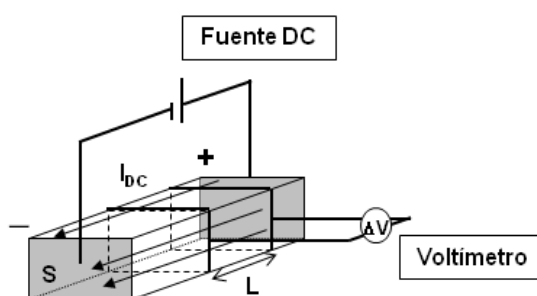
Estos experimentos se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico Perkin Elmer Pyrus 1 TGA en el Departamento de Química Inorgánica I (Universidad Complutense de Madrid). Los óxidos se calentaron en un crisol de platino en aire, con una rampa de calentamiento-enfriamiento de  $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y una isoterma de 3 horas.

## 2.5 Caracterización eléctrica de los materiales

### *Medidas de conductividad total DC*

Los materiales en estudio son conductores mixtos. Deben presentar conductividad electrónica adecuada para poder ser utilizados como electrodos en pilas de combustible tipo SOFC. Por lo general, en este tipo de materiales la conductividad iónica es significativamente inferior a la conductividad electrónica. Por tanto, en condiciones dc, podemos considerar que los valores de conductividad determinados se deben principalmente a contribución electrónica [17].

Las medidas se realizaron en corriente continua y en modo galvanostático, para lo cual se aplicó una corriente constante a través del volumen de barras de los materiales, y se midió la diferencia de potencial existente entre dos secciones interiores (Figura 2.3).



**Figura 2.3** Diseño experimental utilizado para la realización de las medidas eléctricas por el método de cuatro puntas en DC.

Cuando circula una corriente  $I$  en el volumen de la pastilla, la diferencia de potencial ( $V_{A-B}$ ) existente entre dos planos de sección  $S$  perpendiculares a la corriente y separados entre sí una distancia  $L$ , es proporcional a la resistencia del elemento de volumen definido entre los dos planos paralelos ( $R_{A-B}$ ) según la ley de Ohm:

$$V_{A-B} = I \cdot R_{A-B} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Considerando que la muestra es homogénea, la resistencia se relaciona con la resistividad del material de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$R_{A-B} = \rho \cdot \frac{L}{S} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Así pues, la conductividad del material se puede obtener utilizando las ecuaciones 1 y 2 según:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{S} \frac{I}{V_{A-B}} \quad \text{Ec. 2.3}$$

La aplicación de las corrientes y las lecturas de los voltajes se realizaron por medio de un Potenciostato/Galvanostato (AutolabPGStat 302N). Se utilizó un método de voltametría galvanostática lineal en el cual se aplicaron corrientes en el rango de 0 a 1 A, con intervalos de corriente de 50 mA y una velocidad de 50 mA/s. Las barras fueron soportadas sobre una celda de alúmina que contiene un termopar muy cerca de la muestra y que está dotada de 4 hilos de Pt para llevar las conexiones eléctricas entre el equipo de medidas y las barras. El sistema fue introducido en un horno tubular abierto al aire que está dotado de un controlador de temperatura que permite variar y fijar la temperatura de trabajo. Las medidas fueron realizadas en el rango de temperaturas entre 200 y 950 ° C, bajo diferentes atmósferas (aire, oxígeno y nitrógeno) para evaluar el tipo de conductividad de los materiales en estudio.



**Figura 2.4** Celda utilizada para realizar las medidas de conductividad de en condiciones atmosféricas ( $pO_2=0.21$  atm).

## 2.6 Caracterización electroquímica de los materiales

### 2.6.1 Espectroscopia de impedancia compleja

La espectroscopia de impedancia compleja (EI) es una técnica utilizada en la caracterización eléctrica y dieléctrica de materiales con aplicaciones electroquímicas [18]. De toda la información que se puede obtener, se destaca la relativa al transporte de carga, a la velocidad de las reacciones electroquímicas, a la cinética de corrosión, a las propiedades dieléctricas, al estudio de efectos microestructurales y de composición, etc.

Esta técnica consiste básicamente en aplicar un campo eléctrico a un material, realizando un barrido de frecuencias simultáneamente. Ese estímulo eléctrico interactúa con el sólido de dos maneras fundamentales: 1) causa reorientación de momentos eléctricos dipolares, 2) provoca el movimiento de especies cargadas.

Por definición, la impedancia es el cociente entre el voltaje aplicado durante la medida y la corriente que se genera:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad \text{Ec. 2.4}$$

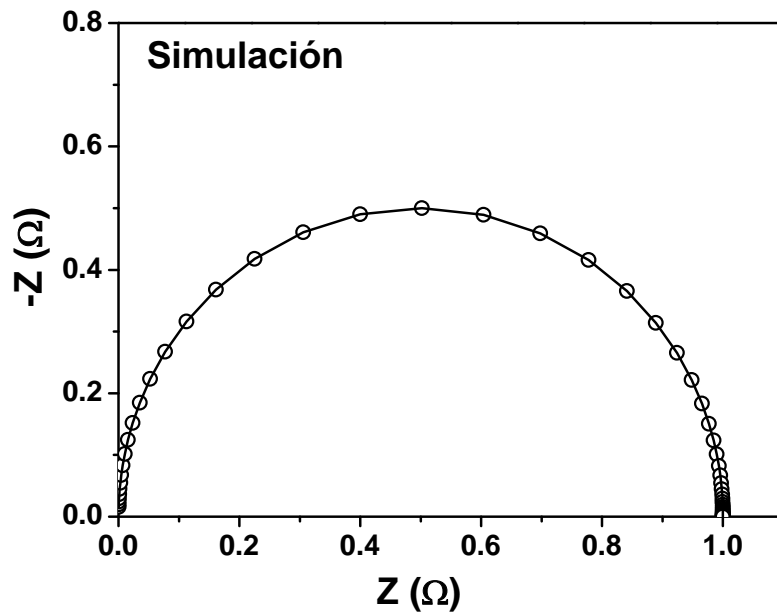
$V_{(\omega, t)} = V_0 e^{i\omega t}$  donde  $V_0$  es la amplitud de la señal,  $\omega$  representa la frecuencia angular de oscilación de la misma y  $t$  es el tiempo. La corriente que circula por la muestra debido a la aplicación de dicho voltaje es  $I_{(\omega, t)} = I_0 e^{i(\omega t + \phi)}$  donde  $I_0$  representa la amplitud de la corriente y  $\phi$  el desfase de la corriente y el voltaje, este valor será igual a cero en el caso de que solo haya componente resistiva y no capacitiva, como es el caso de un metal.

Debido a que el voltaje aplicado es una señal de corriente alterna, el resultado de la impedancia es un número complejo que depende de la frecuencia, y que puede ser expresado como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad \text{Ec. 2.5}$$

Los espectros de impedancia, también denominados espectros de Nyquist, reflejan el comportamiento global del material y permiten separar los diferentes procesos físicos que se producen a diferentes frecuencias. Estos diagramas de Nyquist se pueden interpretar con ayuda de modelos basados en circuitos equivalentes que se asociarán a los diferentes procesos. Este método, ampliamente descrito por Macdonald [18], consiste en construir mediante el uso de elementos como condensadores (C), resistencias (R) e inductancias (L) un circuito que ajuste su respuesta de impedancia a la obtenida del sistema experimental.

Una combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico alterno, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas, que corta al eje  $Z'$  en  $R$  (a bajas frecuencias), y en el origen (a altas frecuencias), tal como se muestra en la siguiente figura:



**Figura 2.5** Representación de un diagrama de Nyquist correspondiente a un circuito genérico RC.

Por tanto, las contribuciones resistivas y capacitivas de cada uno de los procesos que se producen en paralelo, se corresponden con una circunferencia en una representación de un diagrama de Nyquist. Especialmente, la contribución capacitiva se muestra como un factor fundamental en la distinción de los procesos. Además, directamente del diagrama de Nyquist se puede obtener el valor de la resistencia del proceso a partir del valor de corte de la impedancia con el eje real del diagrama.

En la figura 2.6 se muestra un diagrama Nyquist (simulación) junto con su correspondiente circuito equivalente. Se pueden observar los diferentes semicírculos correspondientes a los procesos que se están produciendo en el interior del grano, en el límite de grano y en el electrodo, respectivamente. En este caso se trataría de un electrodo no bloqueante al paso de los transportadores de carga.

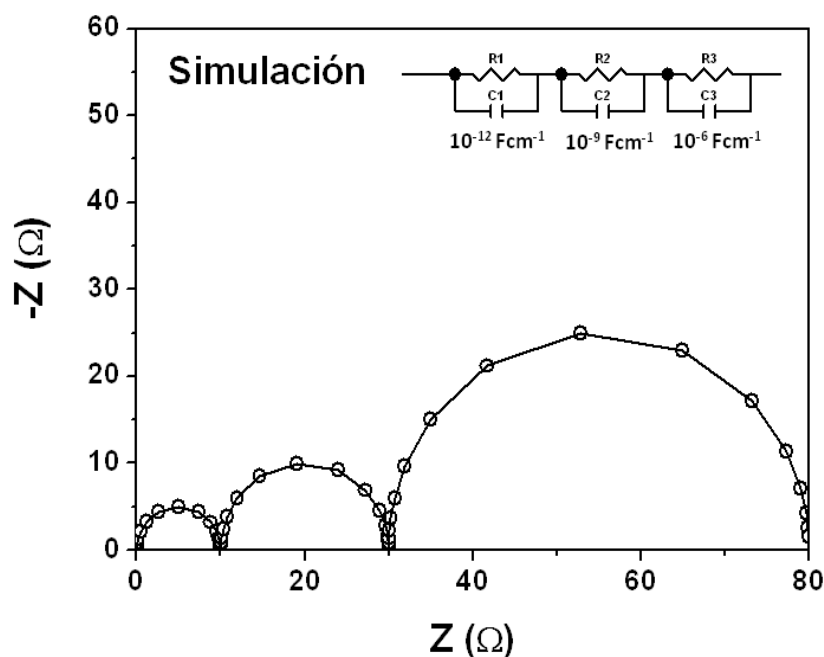


Figura 2.6 Diagrama de Nyquist correspondiente a tres circuitos en serie RC.

En la tabla 2.1 se resumen los valores típicos de capacidad de los diferentes procesos de un material cerámico [19].

Tabla 2.1 Valores de capacidad para los diferentes procesos de un material cerámico [19]

PROCESO	CAPACIDAD ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
Interior de grano	$10^{-12}$
Fases secundarias	$10^{-11}$
Frontera de grano	$10^{-11} - 10^{-8}$
Interior de grano en ferroeléctricos	$10^{-10} - 10^{-9}$
Capa superficial	$10^{-9} - 10^{-7}$
Interfase electrolito-electrodo	$10^{-7} - 10^{-5}$
Reacciones electroquímicas	$10^{-4}$

En los diagramas de Nyquist experimentales no se obtienen semicírculos perfectos, se producen fenómenos de dispersión en los materiales que son dependientes de la frecuencia y por tanto, los condensadores empleados en los circuitos equivalentes son dependientes de la frecuencia.



Se introduce un elemento que tenga en cuenta dicha dispersión, debemos sustituir los condensadores ideales por elementos de fase constante (CPE, constant phase element) [18][20][21]. La impedancia de un CPE viene expresada con la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega\omega)^n} \quad \text{Ec. 2.6}$$

donde  $Q$  es el elemento de fase constante, el termino  $n$  tomará valores en el intervalo,  $0 \leq n \leq 1$ , cuando estamos utilizando dichos elementos de fase constante, si  $n = 1$  si el condensador es ideal y si  $n=0$  representa un proceso resistivo puro.

### 2.6.2 Modelo circuital

En la figura 2.7 se muestra el modelo circuital más empleado para la interpretación de los espectros de impedancia a lo largo de este trabajo. Este circuito consiste en una inductancia,  $L$ , asociada a los cables de la celda electroquímica y del equipo, una resistencia óhmica en serie asociada a la resistencia total (bulk + intergrano) del electrolito ( $R_s$ ), y dos elementos en serie con componentes  $RQ$  en paralelo asociados a los procesos de electrodo de  $R$  (resistencia) y  $Q$  (elemento de fase constante). El primer elemento ( $R_{HF}Q_{HF}$ ) está asociado a la región de alta y el segundo elemento ( $R_{LF}Q_{LF}$ ), a la región de baja frecuencia.

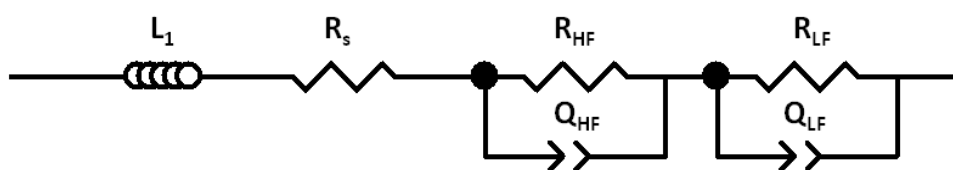


Figura 2.7 Circuito equivalente utilizado en el ajuste de datos experimentales.

En la figura 2.8 se muestra un espectro Nyquist experimental donde se utilizó el circuito comentado anteriormente. La resistencia de polarización catódica ( $R_p$ ) corresponde al corte a alta y baja frecuencia con el eje  $Z'$ , es decir a la suma de la resistencia del proceso de alta frecuencia y la resistencia del proceso de baja frecuencia.

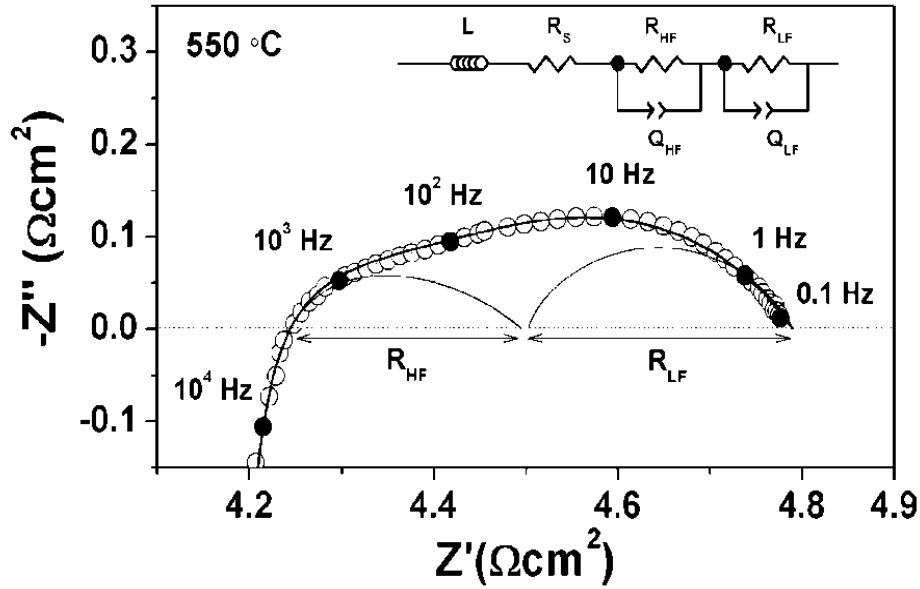


Figura 2.8 Espectro de impedancia en aire a 550 ° C de la celda GBCO:CGO/CGO/GBCO:CGO . (GBCO preparado en Argón). La línea sólida indica el resultado del ajuste al circuito equivalente indicado en la figura

Es necesario destacar, que en general existen diferentes circuitos equivalentes que se ajustan a un determinado espectro de impedancias. Sin embargo, la elección del mismo debe estar basado en el conocimiento del material que estamos estudiando y en procesos físicos posibles para nuestros materiales.

Una vez que hemos realizado el ajuste a circuitos equivalentes empleando el software Zview [22] y conocemos así los valores de  $R$ ,  $Q$  y el exponente  $n$ , podemos calcular la contribución capacitiva ( $C$ ) y la frecuencia de relajación ( $f$ ) [23][24] para poder identificar los diferentes procesos involucrados aplicando las siguientes ecuaciones:

$$C = \frac{(RQ)^{1/n}}{R} \quad \text{Ec. 2.7}$$

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad \text{Ec. 2.8}$$

$$\omega = (RQ)^{-1/n} \quad \text{Ec. 2.9}$$

si comparamos los valores de capacidad (C) obtenidos con los valores típicos conocidos para los diferentes procesos de un material cerámico podremos asignar cada uno de los procesos [19].

En nuestro caso emplearemos las medidas EI utilizando celdas simétricas a diferentes temperaturas para determinar la resistencia de polarización catódica de los materiales en estudio y evaluar los procesos resistivos y capacitivos que se están produciendo en los componentes de la pila en funcionamiento.

La resistencia de polarización catódica ( $R_p$ ), es la suma de las resistencias de todos los procesos que se producen en el cátodo. Cuando se emplea una celda simétrica, la resistencia de polarización medida corresponde a la suma de las resistencias de polarización de los dos electrodos investigados. Por tanto, el valor de de la  $R_p$  medida debe ser dividido por dos y multiplicado por la superficie de electrodo para obtener resistencia de área específica (ASR en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) [25].

$$ASR = \frac{R_p \cdot A}{2} \quad \text{Ec. 2.10}$$

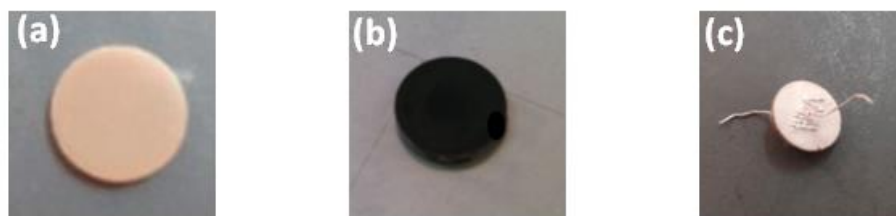
Donde  $R_p$  es la resistencia catódica sin normalizar y A es el área geométrica del electrodo.

### 2.6.3 Preparación de celdas simétricas

El electrolito de trabajo utilizado fue  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO). Se realizó un prensado uniaxial del polvo de CGO comercial (Fuel Cells Materials) a 250 MPa en pastillas con un diámetro de 10 mm. Las pastillas fueron sinterizadas a 1400 °C durante 12 horas con rampas de calentamiento y de enfriamiento de 2.5 °C/min. Se obtuvieron de esta forma pastillas con un diámetro de 8.6 mm aproximadamente y de 1.1 mm de espesor, consiguiendo densidades para todas las pastillas utilizadas mayores del 95%. Posteriormente, se depositó sobre ambas caras de la pastilla de CGO un “*slurry*” preparado con una mezcla formada por el material en estudio y el propio electrolito (CGO) en proporción 70:30 en peso y un compuesto orgánico comercial (Decoflux). La deposición del electrodo sobre el electrolito se realizó de manera manual con la ayuda de un pincel. La temperatura de fijado fue de 900 °C durante 3 horas en

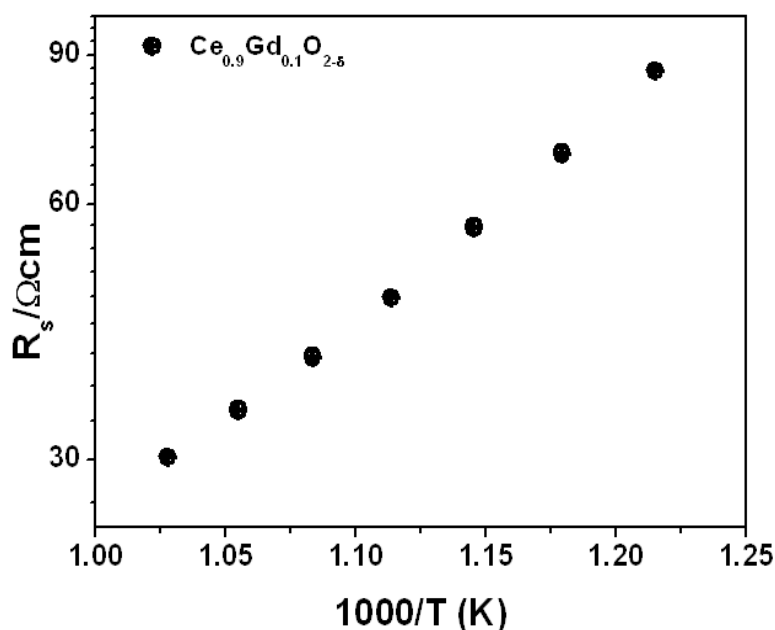
aire con rampas de calentamiento/enfriamiento de 2.5 °C/min. Finalmente, se depositó el colector de corriente (pasta y malla de plata) a 600 °C durante 2 horas.

En la figura 2.9 se puede ver las diferentes etapas de preparación de una celda simétrica antes de realizar la medida.



**Figura 2.9** Pastilla CGO densificada (a), CGO + electrodo (b), CGO + electrodo + colector de corriente (malla y pasta de Ag) (c).

Es necesario comprobar que la resistencia correspondiente al electrolito ( $R_s$ ) no se ve modificada por el efecto de los materiales propuestos como electrodos durante el proceso de medida. Para ello, es necesario realizar la caracterización eléctrica del CGO. La preparación de la muestra en este caso consiste en depositar Ag (pasta y malla) a ambos lados de una pastilla de CGO, que actuará tanto como cátodo como colector de corriente. Se determina la conductividad del CGO a diferentes temperaturas a partir de los diagramas de impedancia correspondientes. En la figura 2.10 se muestran los resultados de la resistencia obtenida para el CGO empleado durante la caracterización de todos los materiales en estudio.



**Figura 2.10** Valores resistencia en función de la temperatura para el  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ .

Las medidas de impedancia se realizaron usando un analizador de impedancia Solartron 1255A con una interfase dieléctrica 1296. Las medidas se llevaron a cabo en aire con ciclos de calentamiento y enfriamiento entre 500 y 700 °C, en un intervalo de frecuencias de 0.1 Hz a 1 MHz y un voltaje de excitación de 50 mV. El proceso de control es automatizado a través de un PC que controla la temperatura del horno. El programa “*Impedance software*” controla al analizador de impedancias y permite la adquisición de datos de manera automatizada. En la figura 2.11 se muestra una fotografía de la celda experimental utilizada para realizar las medidas en condiciones atmosféricas de aire a la presión ambiental.



**Figura 2.11** Celda utilizada para realizar las medidas de impedancia compleja en condiciones atmosféricas ( $pO_2=0.21$  atm).

## 2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Es fundamental conocer la microestructura de las celdas tras realizar su caracterización electroquímica y comprobar que existe una buena adherencia entre cada uno de los componentes y que no se produce ningún tipo de defecto como puede ser la aparición de grietas o laminación. Para ello, se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JM-6400 con una tensión de aceleración de 0.2 a 40 KV, con filamento de wolframio y una resolución de 35 Å a una distancia de trabajo de 8 mm y 35 KV. Este microscopio lleva acoplado un analizador de EDS (Oxford Inca) que permiten hacer estudios de composición puntuales.

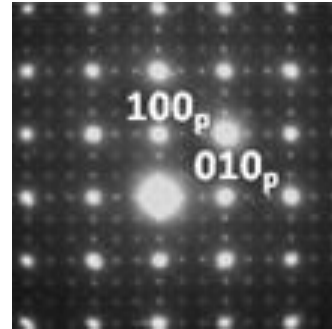
## 2.8 Referencias

- [1] L. Smart, E. Moore, (1992) “Química del Estado Sólido” Addison Wesley Iberoamerica.
- [2] J. C. Pérez Flores, C. Ritter, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, F. García-Alvarado, and U. Amador, “Synthesis, structures and electrical transport properties of the  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiTiO}_{6-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) perovskite series” *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 13195.
- [3] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*. 2006.
- [4] K. Conder, E. Pomjakushina, A. Soldatov, and E. Mitberg, “Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates” *Mater. Res. Bull.*, 40 (2005) 257–263.
- [5] J. Rodríguez-Carvajal, “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction” *Phys. B Condens. Matter*, 192 (1993) 55–69.
- [6] R. Brydson, “Aberration-Corrected Analytical Transmission Electron Microscopy” *Aberration-Corrected Anal. Transm. Electron Microsc.*, 2011.
- [7] Okunishi, I. Ishikawa, H. Sawada, F. Hosokawa, M. Hori and Y. Kondo, “Development of a 200kV Atomic Resolution Analytical Electron Microscope” *Microanal.* 15 (2009) 164-165.
- [8] S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, “Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy” *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 10–13.
- [9] R. F. R. F. Egerton and T. Edition, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. 2011.
- [10] H. Tan, J. Verbeeck, A. Abakumov, and G. Van Tendeloo, “Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS” *Ultramicroscopy*, 116 (2012) 24–33.
- [11] H. K. Schmid and W. Mader, “Oxidation states of Mn and Fe in various compound oxide systems” *Micron* 37 (2006) 426–432.
- [12] O. Scherzer, “The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope” *J. Appl. Phys.*, 20 (1949) 20.
- [13] E. J. Kirkland, “Improved high resolution image processing of bright field electron micrographs:: I. Theory” *Ultramicroscopy*, 15 (1984) 151–172.

- [14] Program TrueImage: Focal-series reconstruction package (Version 1.0.2, 2003, FEI company)
- [15] Program IWFR (Version 1.0, February 2005, HREM Research Inc.).
- [16] M. A. O’Keefe and Y. Shao - Horn, “Sub-Ångstrom Atomic-Resolution Imaging from Heavy Atoms to Light Atoms” *Microsc. Microanal.*, 10 (2004) 86–95.
- [17] S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner, and B. C. H. Steele, “Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides” *Solid State Ionics*, 53–56 (1992) 597–605.
- [18] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*. 2005.
- [19] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, “Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy” *Adv. Mater.*, 2 (1990), n° 3 132–138.
- [20] B. A. Boukamp, “Small signal response of the BiCuVOx/noble metal/oxygen electrode system” *Solid State Ionics*, 136–137 (2000) 75–82.
- [21] C. M. Lewandowski, “No Title No Title,” *Eff. Br. mindfulness Interv. acute pain Exp. An Exam. Individ. Differ.*, vol. 1, 2015.
- [22] D. Johnson, ZView: a Software Program for IES Analysis, Version 2.9c, Scribner Associates, Inc., 2005.
- [23] B. Wei, Z. Lü, S. Li, Y. Liu, K. Liu, and Wenhui. Su, “Thermal and Electrical Properties of New Cathode Material Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> for Solid Oxide Fuel Cells” *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8 (2005) A428-A431.
- [24] A. Bieberle-Hütter, M. Søgaaard, and H. L. Tuller, “Electrical and electrochemical characterization of microstructured thin film La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> electrodes” *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1969–1975.
- [25] M. Sahibzada, S. J. Benson, R. A. Rudkin and J. A. Kilner, “Pd-promoted La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> cathodes” *Solid State Ionics*, 113–115 (1998) 285–290.

# Capítulo 3

---





El  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (GBCO) es uno de los compuestos con estructura derivada de la perovskita que mejores propiedades presenta para ser utilizado como cátodo en pilas de combustible tipo SOFC de temperaturas intermedias (IT-SOFC). Sin embargo, presenta importantes limitaciones como son un alto coeficiente de expansión térmica (TEC), debido precisamente a la presencia de  $\text{Co}^{3+}$  que provoca grandes variaciones del contenido de oxígeno con la temperatura y su reactividad frente a importantes electrolitos utilizados en pilas tipo SOFC. En este capítulo presentamos un estudio de la influencia de las condiciones de síntesis en la estructura cristalina, en el contenido de oxígeno y su variación con la temperatura y en las propiedades físicas de este material.

### 3.1 Síntesis y caracterización estructural

#### 3.1.1 Síntesis

El  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ha sido preparado mediante el método cerámico utilizando diferentes atmósferas: en aire realizando un enfriamiento lento (GBCO-Aire), en aire haciendo un enfriamiento rápido (GBCO-Aire-T) y en una atmósfera inerte utilizando argón (GBCO-Ar). Para la síntesis de las muestras policristalinas se utilizaron como productos de partida el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Sigma Aldrich 99.99%) y el  $\text{BaCO}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%). El  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  se trató a 900 °C durante 10 horas previamente a ser pesado, ya que a temperatura ambiente tiende a carbonatarse. Las cantidades estequiométricas de los compuestos de partida se molieron y homogeneizaron, se calentaron a 1000°C durante 12 h para la descarbonatación del  $\text{BaCO}_3$ , tanto en aire como en atmósfera de argón (pureza  $\geq 99.999$ ). Posteriormente, las muestras fueron molidas nuevamente, empastilladas y se calentaron a 1200 °C en aire o bajo atmósfera de Ar. Las muestras preparadas en Ar se enfriaron lentamente en el horno a 2 °C/min, mientras que las muestras preparadas en aire se enfriaron, tanto lentamente dentro del horno a 2 °C/min como rápidamente a temperatura ambiente sobre una placa de latón.

#### 3.1.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD)

En la figura 3.1 se muestran los diagramas de difracción de Rayos X de las tres muestras preparadas en diferentes condiciones. Los resultados indican que se obtienen fases puras para cada una de las preparaciones. En todos los casos se obtienen diagramas característicos de perovskitas dobles debido al orden laminar de los átomos en la posición A de la estructura (Gd y Ba). Las reflexiones asociadas a la estructura perovskita ideal

están indicadas con una “p” y las reflexiones adicionales debidas a una disminución de la simetría y orden laminar de Ba y Gd con un asterisco.

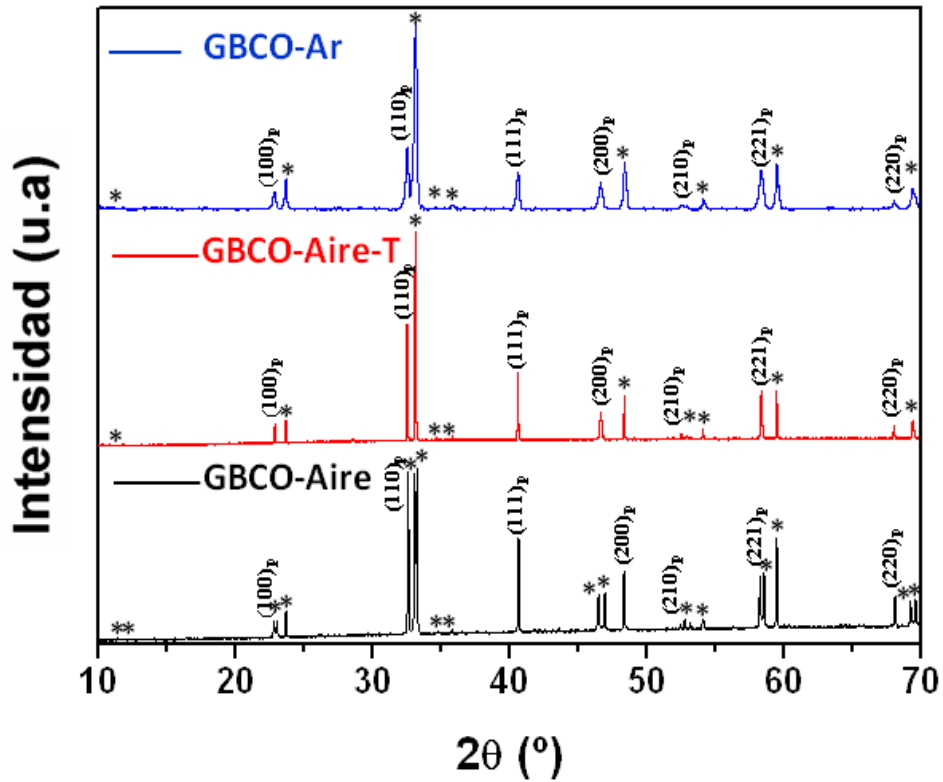


Figura 3.1 Diagramas de difracción de rayos X de GBCO-Aire, GBCO-Aire-T y GBCO-Ar. Las reflexiones correspondientes a las perovskita cúbica han sido indexadas con los correspondientes índices de Miller mientras que las reflexiones asociadas a una disminución de la simetría y orden de los cationes están indicadas con un asterisco.

Se observan diferencias significativas en los diagramas de difracción de rayos X: mientras que los diagramas de las fases GBCO-Aire-T y GBCO-Ar pueden ser indexados usando una celda unidad tetragonal  $a_p \times a_p \times 2a_p$ , el diagrama de la fase GBCO-Aire es indexado usando una celda unidad ortorrómbica  $a_p \times 2b_p \times 2a_p$ , como se deduce por el desdoblamiento de algunas reflexiones y ha sido reportado previamente [1][2][3][4]. Esto se observa en la figura 3.2, donde se representan los ajustes de perfil de los diagramas de difracción para realizar el refinamiento de los parámetros de celda de las tres fases (GBCO-Aire, GBCO-Aire-T y GBCO-Argón). Los parámetros reticulares determinados se resumen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Parámetros de red refinados para  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  preparado en diferentes condiciones

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)
GBCO-Aire	3.8763 (1)	7.8254 (1)	7.5377 (2)
GBCO-Aire-T	3.9061 (1)	3.9061 (1)	7.5095 (2)
GBCO-Argón	3.8985 (1)	3.8985 (1)	7.5137 (2)

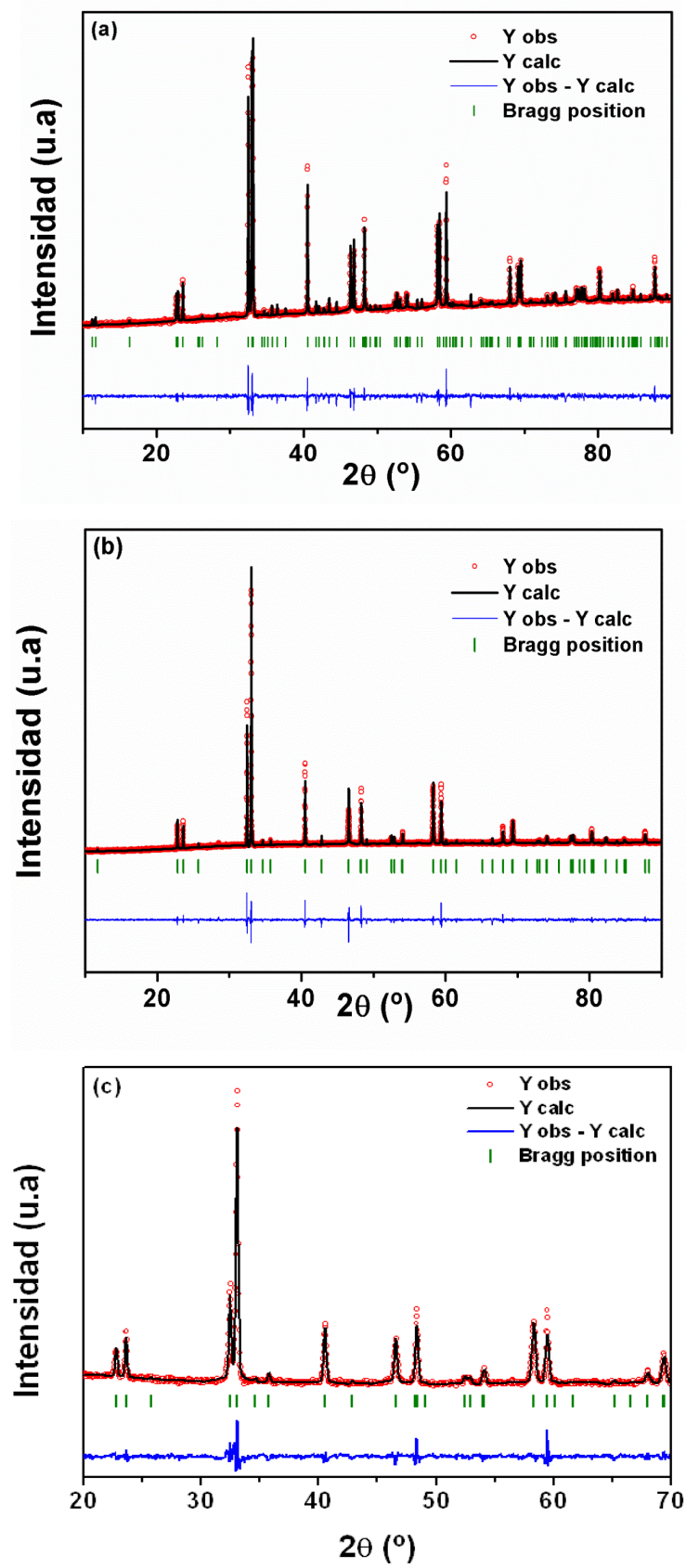


Figura 3.2 Ajuste del perfil de los diagramas de DRX de GBCO-Aire (a) y GBCO-Aire-T (b) y GBCO-Ar (c).

### 3.1.3 Determinación del contenido de oxígeno

La estequiometría de oxígeno del GBCO y sus propiedades magnéticas se pueden modificar mediante la utilización de diferentes atmósferas [5],.

El contenido de oxígeno de las tres fases, GBCO-Aire, GBCO-Aire-T y GBCO-Ar ha sido determinado mediante valoración redox y reducción termogravimétrica a 950 °C en  $\text{N}_2+\text{H}_2$  ( $\text{H}_2 < 5.7\%$ ). Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3.2. Es importante destacar que se realizaron al menos cinco experimentos en cada muestra.

**Tabla 3.2 Valores de  $\delta$  de  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  preparado en diferentes condiciones.**

Muestra	V. Redox	Reducción-ATG
<b>GBCO-Aire</b>	0.80 (1)	0.85
<b>GBCO-Aire-T</b>	0.30 (1)	0.39
<b>GBCO-Argón</b>	0.40 (1)	0.45

Como queda recogido en el capítulo de técnicas experimentales, el proceso de reducción de este tipo de materiales consiste en diferentes etapas [6], como son, la eliminación del agua superficial, descomposición de óxidos complejos y la reducción progresiva a metales en el caso del Co. La continua pérdida de peso hasta la aparición de un “plateau final” se puede relacionar con el contenido de oxígeno. El contenido de oxígeno del compuesto puede ser calculado teniendo en cuenta la reacción de reducción 3.1 [7]. El residuo final obtenido es analizado por difracción de rayos X en polvo, comprobándose la presencia de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , BaO y cobalto metálico en las tres muestras.



### 3.1.4 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Al menos 50 cristales de cada compuesto fueron analizados mediante XEDS y presentaban una relación atómica de los metales de acuerdo con la composición nominal del óxido.

Las figuras 3.3, 3.4 y 3.5 muestran los diagramas de SAED a lo largo de diferentes ejes de zona de cristales de  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  preparados bajo diferentes condiciones. Los diagramas han sido indexados de acuerdo con la estructura de la perovskita cúbica. Al igual que ocurría con los diagramas de difracción de rayos X, también existen importantes diferencias entre los diferentes diagramas de SAED dependiendo de las condiciones de síntesis.

Los diagramas de SAED del compuesto preparado en argón (Figura 3.3a, b, c y d) muestran las reflexiones características de la estructura perovskita y reflexiones extra en  $G_p \pm 1/2 (001)_p^*$  asociadas al orden laminar entre el Ba y Gd a lo largo de la dirección  $[001]_p$ . La celda unidad de la estructura cristalina que se deduce a partir de estos diagramas de SAED es  $a_p \times a_p \times 2a_p$ , misma celda unidad que fue deducida a partir del ajuste de perfil de los diagramas de difracción de rayos X (tabla 3.1).

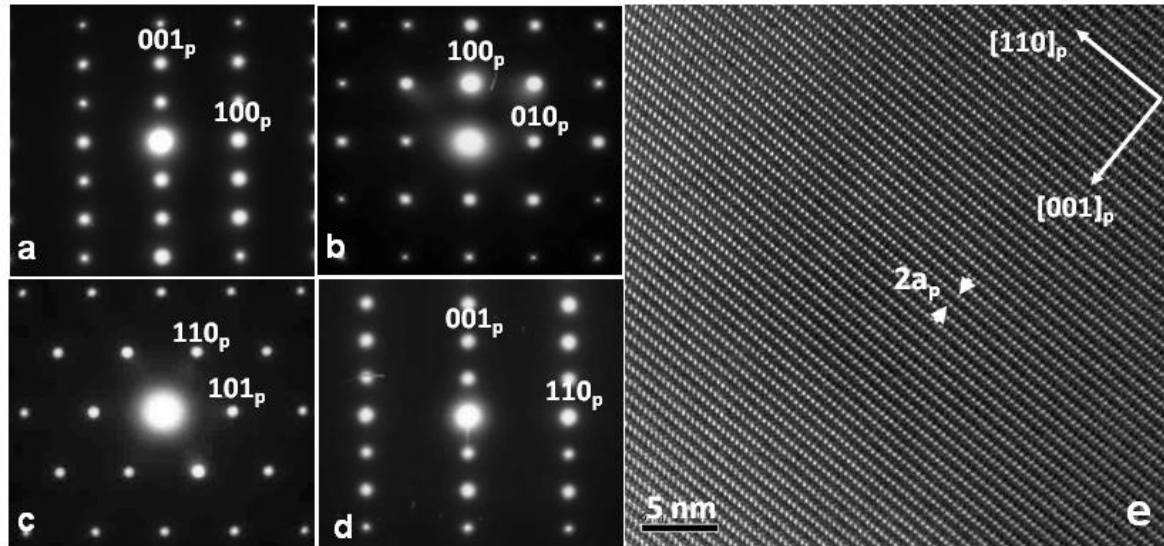
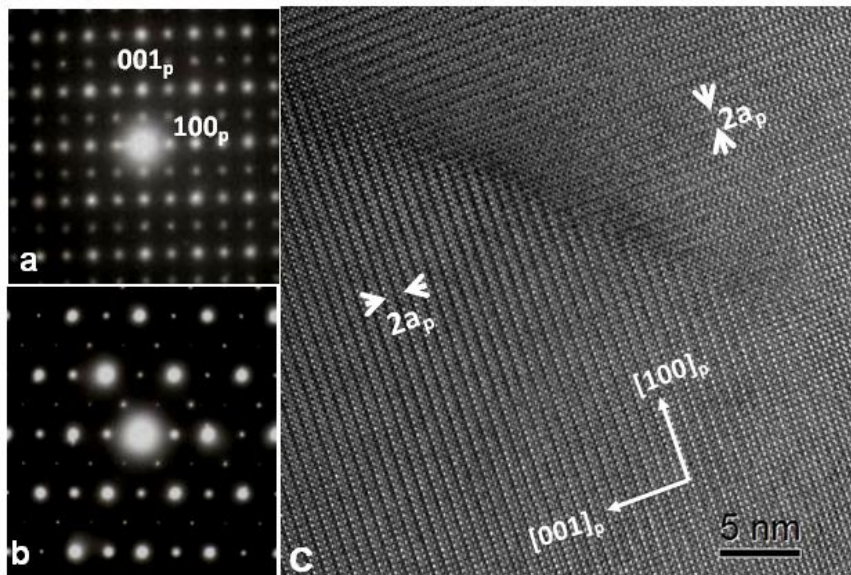


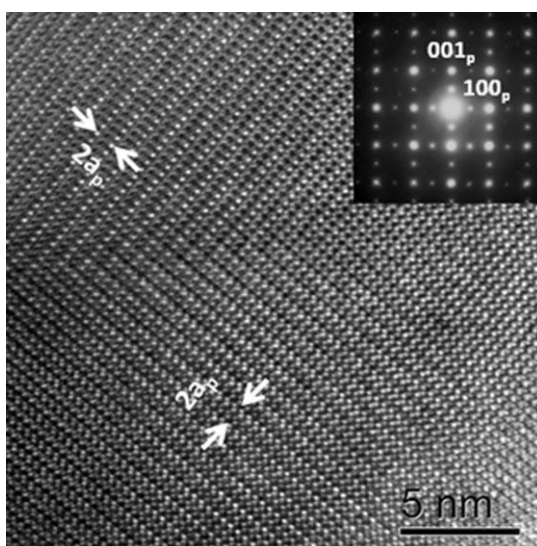
Figura 3.3 Diagramas de SAED de un cristal de GBCO-Ar a lo largo de los ejes de zona  $[010]_p$  (a),  $[001]_p$  (b)  $[-111]_p$  (c) y  $[-110]_p$  (d) . Imagen de HRTEM de un cristal de GBCO-Ar a lo largo del eje de zona  $[-110]_p$  (e).

Cuando el  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  se prepara en aire con un enfriamiento lento, el diagrama de SAED a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  (Figura 3.4a) muestra, tanto reflexiones extra a  $G_p \pm 1/2 (001)_p^*$  debido al orden laminar entre Ba y Gd, como reflexiones en  $G_p \pm 1/2 (010)_p^*$ , lo que podría indicar que al menos dos de los principales parámetros de red ( $a_p$  y  $b_p$ ) se han doblado y la celda unidad de la estructura cristalina tiene dimensiones  $a_p \times 2b_p \times 2a_p$ . Diagramas de SAED similares se han observado en  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.4}$  previamente, concluyendo una celda unidad  $a_p \times 2b_p \times 2a_p$  para la estructura cristalina de este compuesto [8]. Además, se observan reflexiones  $1/2(\text{oeo})_p$  (oddevenodd) [9] asociadas a la inclinación de los octaedros. La inclinación de los octaedros  $\text{MO}_6$  para optimizar las distancias de los enlaces AO es una de las principales distorsiones que se producen en los óxidos con estructura tipo perovskita [10]. Esto está de acuerdo con el contenido de oxígeno para esta fase ( $\delta$  valores cercanos a 1), lo que indica que los átomos de Co se encuentran principalmente en coordinación octaédrica con los oxígenos, a diferencia de lo que ocurre en los compuestos con contenido de oxígeno con  $\delta < 0.5$ , en los que los átomos de Co se encuentran coordinados al oxígeno formando principalmente pirámides de base cuadrada.



**Figura 3.4** Diagramas de SAED de un cristal de GBCO-Aire a lo largo de los ejes de zona  $[010]_p$  (a) y  $[-111]_p$  (b). Imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  (c).

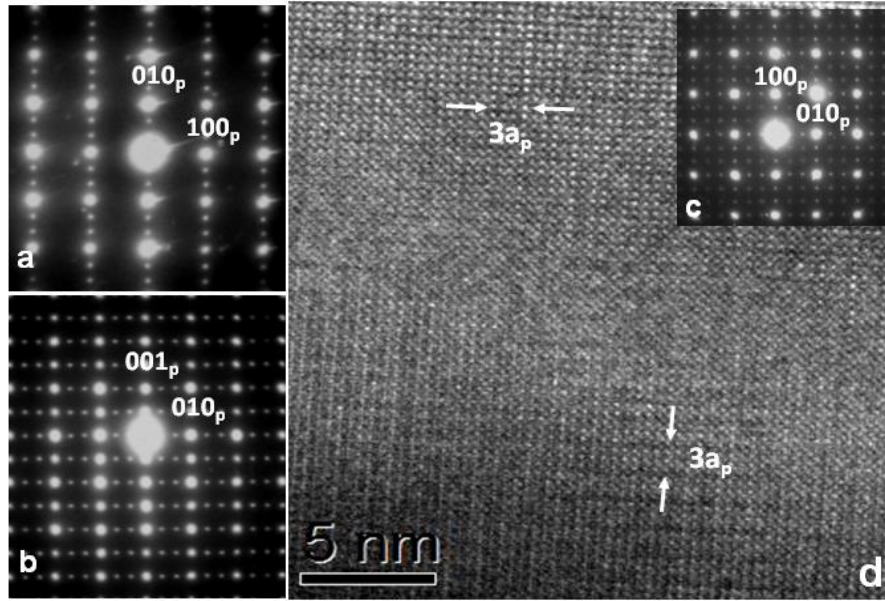
Es importante destacar que algunos cristales de  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  preparados en aire con un enfriamiento lento presentan diagramas de SAED diferentes a los que aparecen en la figura 3.4. En estos diagramas no aparecen las reflexiones  $1/2(\text{oeo})_p$ , como se observa en el diagrama de SAED a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  de la figura 3.5, de uno de estos cristales. Aparecen reflexiones a  $G_p \pm 1/2(001)_p^*$  debido al orden catiónico entre el Ba y el Gd y reflexiones  $G_p \pm 1/2(010)_p^*$ . Esto indica que cuando el  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  se prepara al aire con un enfriamiento lento se forman dos fases, probablemente con contenidos en oxígeno diferentes.



**Figura 3.5** Diagrama de SAED e imagen HRTEM lo largo del eje de zona  $[010]_p$  de un cristal de GBCO-Air-.

Los diagramas de SAED correspondientes al GBCO-Aire-T (Figura 3.6a, b y c) muestran reflexiones en  $G_p \pm 1/2(001)_p^*$  asociados al ordenamiento entre el Ba y el Gd a lo largo de la dirección  $[001]_p$  y reflexiones adicionales en  $G_p \pm 1/3(010)_p^*$  características de una modulación de la estructura cristalina a lo largo de la dirección  $[010]_p$ . Esta modulación de la estructura cristalina está probablemente asociada a la ordenación de las vacantes de oxígeno dentro de los planos  $(\text{GdO})_x$  que conducen a una celda unidad  $a_p \times 3a_p \times 2a_p$ . Sin embargo, algunos de los cristales de esta fase también muestran reflexiones en  $G_p \pm 1/3(100)_p^*$  (Figura 3.6c) que indicarían la posibilidad de una nueva celda de dimensiones  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ . Diagramas SAED similares han sido reportados previamente para  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.3}$ , proponiéndose la celda  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$  [8][11].





**Figura 3.6** Diagramas de SAED de un cristal de GBCO-Aire-T a lo largo de los ejes de zona  $[010]_p$  (a),  $[100]_p$  (b) y  $[001]_p$  (c). Imagen de HRTEM de un cristal de GBCO-Aire-T a lo largo del eje de zona  $[001]_p$ .

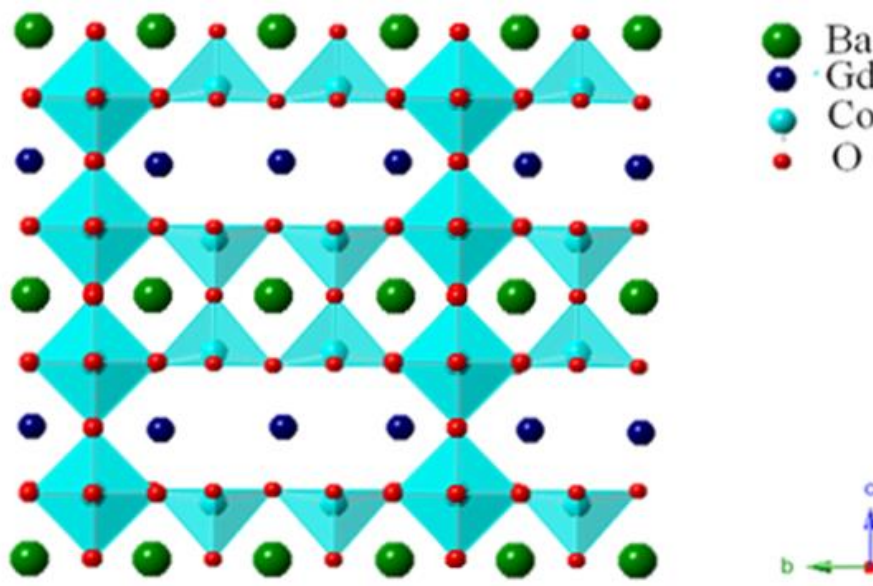
Las imágenes de HRTEM nos dan información complementaria de la estructura cristalina. La figura 3.3e muestra la imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona  $[-110]_p$  de un cristal del GBCO-Ar. Se pueden observar diferencias de contraste de acuerdo con una periodicidad  $2a_p$  a lo largo de la dirección  $[001]_p$  asociada al orden de los átomos de Ba y Gd.

Por el contrario, la imagen de HRTEM del cristal correspondiente a GBCO-Aire a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  (Figura 3.4c) muestra diferencias de contraste que indican una periodicidad  $2a_p$  largo de dos direcciones perpendiculares. Por lo tanto, la estructura tiene una celda unidad  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times 2a_p$  y no una celda unidad  $a_p \times 2b_p \times 2a_p$  y los cristales están formados por dominios debido a la orientación de esta celda a lo largo de direcciones perpendiculares. La formación de dominios debido a la diferente orientación de la celda unidad es muy común en óxidos con estructura perovskita [10][12]. La imagen a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  de la figura 3.5 también muestra contrastes que indican una periodicidad  $2a_p$  en dos direcciones perpendiculares. Por tanto, los cristales de esta segunda fase que aparece en el GBCO-Aire también presentan la formación de dominios de la estructura orientada en direcciones perpendiculares. Sin embargo, la celda unidad de la estructura de esta fase es  $a_p \times b_p \times 2a_p$ [13]. De los resultados de SAED y HRTEM se concluye que el diagrama de difracción de rayos X del GBCO-Aire no se debe interpretar en base a una celda unidad  $a_p \times 2b_p \times 2a_p$ , como ha sido propuesto por



algunos autores [1][2][3][4], sino que se debe de interpretar como una mezcla de fases con estructura derivada de la perovskita.

En la imagen de HRTEM del GBCO-Aire-T a lo largo del eje de zona  $[001]_p$  (Figura 3.6d), se pueden observar diferencias de contraste que nos indican una periodicidad  $3a_p$ . Se observa la formación de nano dominios en áreas del cristal con periodicidad  $3a_p$  a lo largo de dos direcciones perpendiculares. Por tanto, la estructura cristalina de este compuesto tiene una celda unidad  $a_p \times 3a_p \times 2a_p$  y no  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ , formándose dominios de esta celda unidad orientada en direcciones perpendiculares entre sí. Esta nueva superestructura se debe, probablemente, a la combinación del ordenamiento laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  a lo largo del eje c, lo que conduce a una periodicidad  $2a_p$  a lo largo de la dirección  $[001]_p$  y ordenamiento de las vacantes aniónicas en los planos de  $(\text{GdO})_x$  de forma que se origina una periodicidad  $3a_p$  a lo largo de la dirección  $[010]_p$ . Los cristales están formados por dominios con la celda unidad orientada en direcciones perpendiculares. La figura 3.7 muestra una representación de esta estructura cristalina que proponemos con la celda unidad  $a_p \times 3a_p \times 2a_p$  y a la que le correspondería una composición  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.33}$ , es decir, con una estequiometría de oxígeno correspondiente a un valor  $\delta = 0.33$ . El contenido de oxígeno determinado para el compuesto GBCO-Aire-T se corresponde con un  $\delta = 0.3$  (por valoración redox, Tabla 3.1), muy próximo al valor  $\delta = 0.33$ . Por el contrario, una celda unidad de dimensiones  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$  implicaría teóricamente un valor de  $\delta = 0.11$ .



**Figura 3.7** Representación gráfica de la estructura cristalina a lo largo del eje de zona  $[100]_p$  del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.33}$  con una celda unidad  $a_p \times 3a_p \times 2a_p$ .

### 3.2 Estabilidad térmica en aire

En el  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  sintetizado en aire con enfriamiento lento han sido reportadas dos transiciones de fase (aproximadamente a 80 °C y 450 °C) junto con variaciones en el contenido de oxígeno [4]. Por tanto, este material puede sufrir modificaciones en la estructura cristalina durante su caracterización eléctrica y electroquímica, incluso durante el proceso de preparación de la muestra para realizar las medidas de espectroscopía de impedancia compleja, que implica un tratamiento térmico a 900 °C para fijar el material a la superficie del electrolito (CGO). Con objeto de evaluar las posibles modificaciones de la estructura cristalina de los óxidos durante el proceso de medidas físicas, se han estudiado los compuestos después de someterlos a ciclos de calentamiento-enfriamiento desde temperatura ambiente hasta 900 °C durante 3 horas mediante difracción de rayos X, SAED y HRTEM.

En la figura 3.8 se muestran las curvas de los análisis termogravimétricos en aire de cada compuesto preparado en las diferentes condiciones y se indica la variación en el contenido de oxígeno, tomando como contenido inicial el obtenido mediante la valoración redox. El aumento de masa que se observa en los tres compuestos alrededor de 200 - 400 °C, se atribuye principalmente a la oxidación de los materiales ya que se obtuvieron resultados similares cuando los ATG se realizaron en una atmósfera de oxígeno.

El contenido de oxígeno de GBCO-Aire y GBCO-Ar aumenta ligeramente desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 400 °C, en cambio en la muestra GBCO-Aire-T se produce una importante absorción de oxígeno. Por encima de esta temperatura, los tres compuestos comienzan a perder oxígeno y durante el ciclo de enfriamiento todos se oxidan. La muestra GBCO-Ar, tras los ciclos de calentamiento-enfriamiento mantiene bajos contenidos en oxígeno ( $\delta < 0.5$ ) mientras que la muestra GBCO-Aire conserva altos valores ( $\delta > 0.5$ ).

El compuesto GBCO-Air-T sufre grandes cambios en el contenido de oxígeno durante el primer ciclo de calentamiento-enfriamiento.

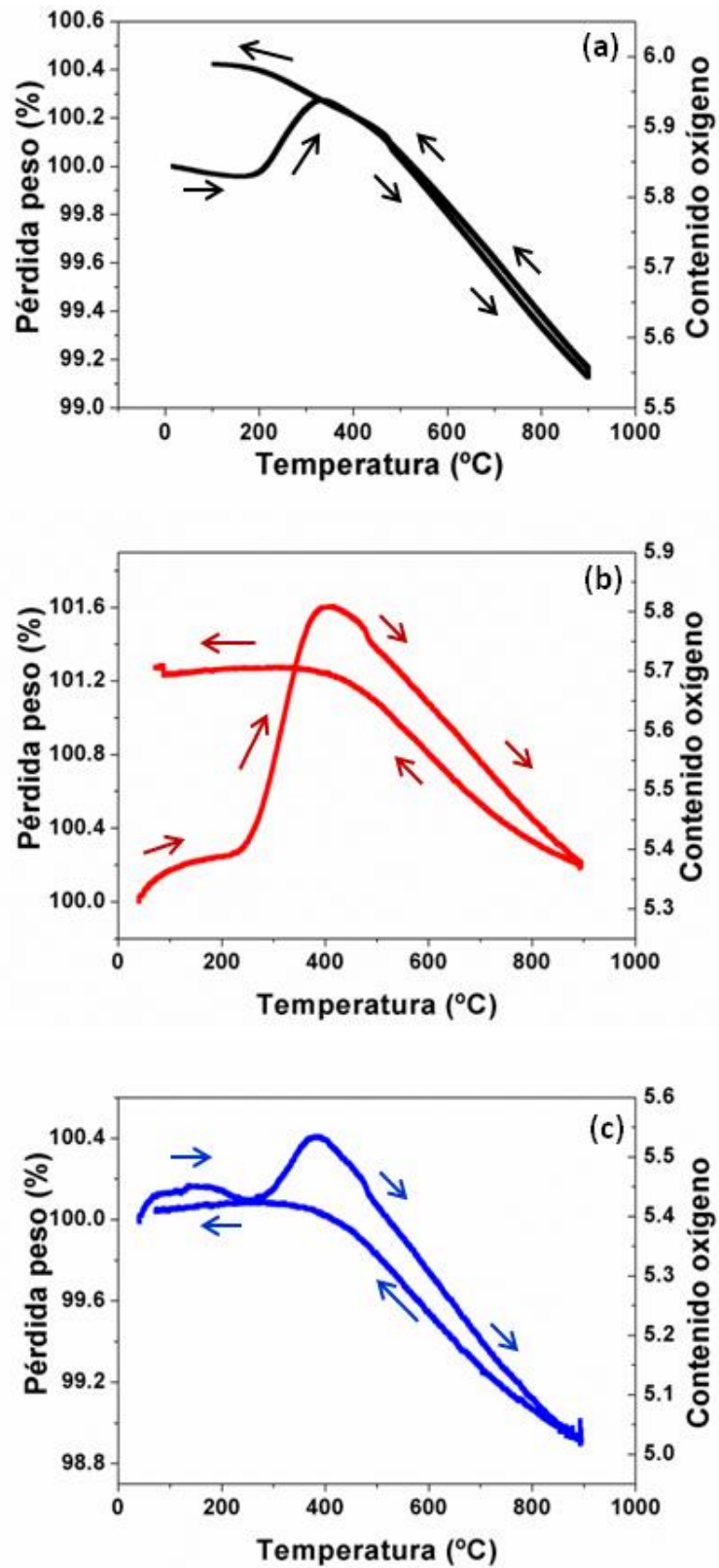


Figura 3.8 Curvas ATG en aire de GBCO-Aire (a), GBCO-Aire-T (b) y GBCO-Ar (c).

En la figura 3.9 se muestran los diagramas de difracción de rayos X después del ciclo de calentamiento y enfriamiento. Observamos que tanto el GBCO-Air y GBCO-Ar no modifican su estructura cristalina, puesto que sus diagramas son similares a los de los compuestos sintetizados. Sin embargo, en el compuesto GBCO-Air-T se observa el desdoblamiento de algunas de las reflexiones, que no aparecía en el diagrama del compuesto antes del tratamiento térmico, lo que nos indica cambios en la estructura cristalina.

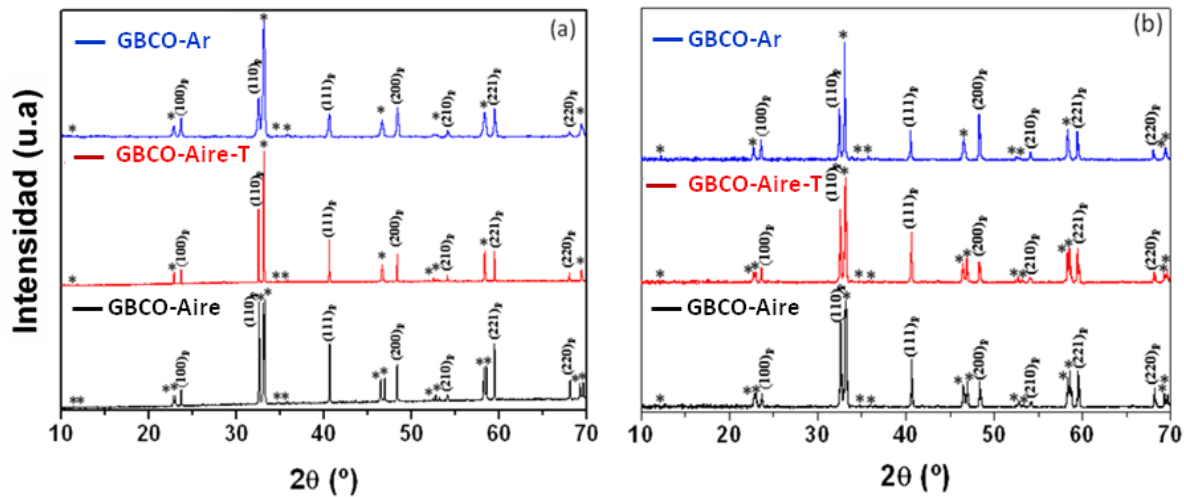


Figura 3.9 Diagramas de difracción de rayos X de GBCO-Aire, GBCO-Aire-T y GBCO-Ar a temperatura ambiente de los compuestos antes de realizar los ATG (a). Diagramas de difracción de rayos X de GBCO-Aire, GBCO-Aire-T y GBCO-Ar después de un ciclo de calentamiento-enfriamiento del análisis termogravimétrico en aire (b). Las reflexiones correspondientes a las perovskita cúbica han sido indexadas con los correspondientes índices de Miller mientras que las reflexiones asociadas a una disminución de la simetría están indicadas con un asterisco.

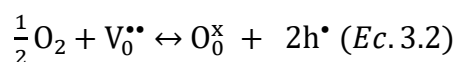
Los estudios de SAED y HRTEM realizados en el compuesto GBCO-Aire-T después de un ciclo de calentamiento-enfriamiento muestran diagramas de difracción e imágenes similares a los que aparecen en la figura 3.5 correspondientes al GBCO-Aire. Por tanto, la superestructura  $a_p \times 3a_p \times 2a_p$  ha desaparecido tras el calentamiento-enfriamiento pasando a ser una estructura  $a_p \times b_p \times 2a_p$  [13]. Esto se debe a que el contenido de oxígeno del compuesto, tras el calentamiento-enfriamiento, ha aumentado hasta contenidos correspondientes a  $\delta \sim 0.7$ , por lo que desaparece el orden de vacantes, al que corresponde un contenido de oxígeno de  $\delta \approx 0.3$ .

### 3.3 Caracterización eléctrica

#### *Medidas de conductividad total*

Puesto que el GBCO preparado en aire con enfriamiento rápido es una fase metaestable que tras un ciclo de calentamiento-enfriamiento se convierte en al menos dos fases de alto contenido en oxígeno, similar al GBCO preparado en aire con un enfriamiento lento, el estudio eléctrico y electroquímico sólo se realizó en las fases GBCO-Aire y GBCO-Ar.

La conductividad electrónica para cada una de las muestras de GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> se determinó mediante el método de las 4 puntas en dc, empleando diferentes atmósferas para discernir el tipo de conductividad que poseen estos materiales. Los resultados de la variación de la conductividad con la temperatura medida en O<sub>2</sub>, aire y N<sub>2</sub> de los compuestos preparados al aire con enfriamiento lento y en argón se muestran en la figura 3.10. Tanto en el compuesto preparado en aire como en argón se produce una disminución de la conductividad en N<sub>2</sub>. Este tipo de comportamiento corresponde a una conducción tipo p, es decir por huecos; la formación de dichos huecos se ve favorecida por una mayor presión parcial de oxígeno, según la siguiente ecuación:



Cuando la atmósfera empleada es N<sub>2</sub> en ambos casos se observa un comportamiento típico de semiconductores en todo el rango de temperatura. La conductividad aumenta al aumentar la temperatura debido a la mayor movilidad de los huecos. Se determinan valores de energías de activación de  $\approx 0.08$  eV. Un comportamiento completamente diferente se observa cuando las medidas se realizan en aire o en flujo de O<sub>2</sub>. A bajas temperaturas ( $T < 400$  °C), los resultados también muestran un comportamiento semiconductor, en ambos casos los valores de  $E_a$  son muy bajos,  $\approx 0.03$  y  $\approx 0.02$  eV en aire y O<sub>2</sub> respectivamente.

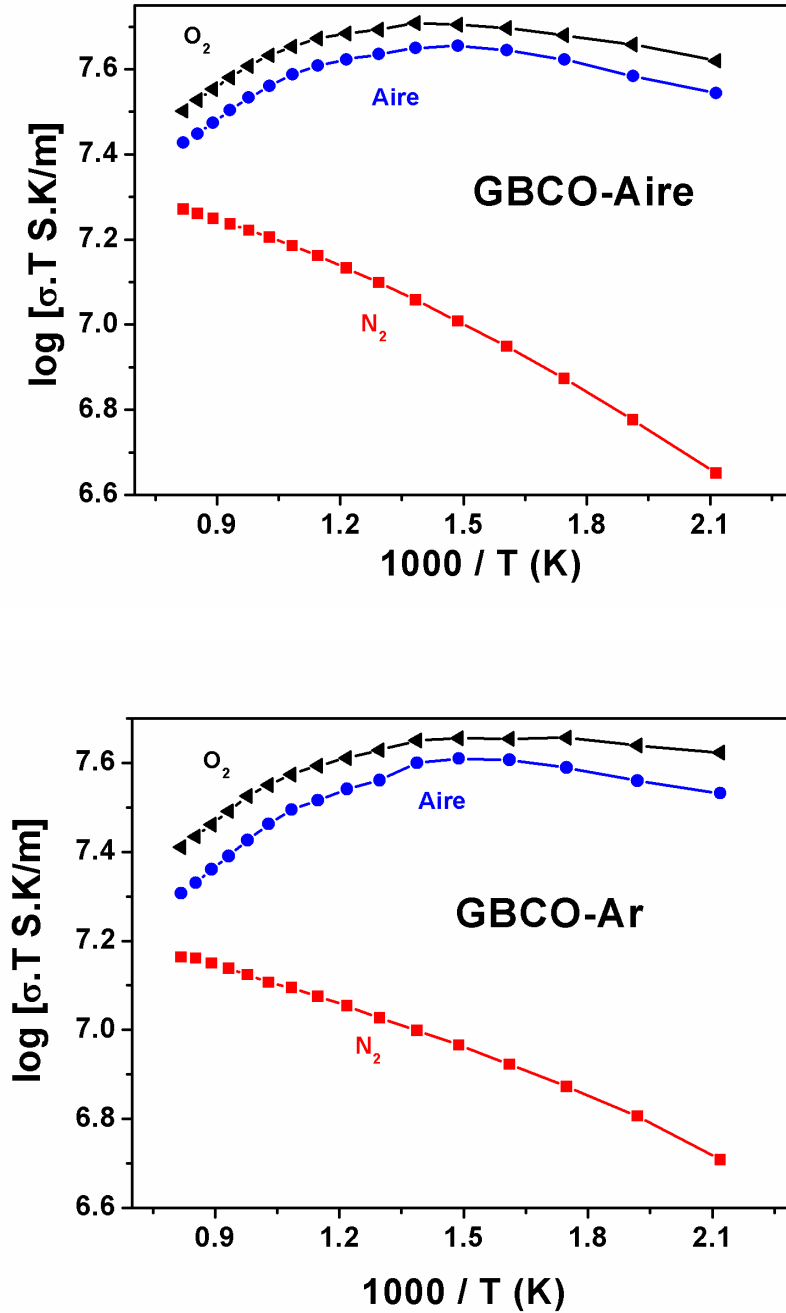


Figura 3.10 Conductividad en función de la temperatura y bajo diferentes atmósferas de GBCO-Aire (a) y GBCO-Ar (b).

En cambio, para temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$ , la conductividad disminuye con el aumento de la temperatura, lo que está de acuerdo con algunos resultados reportados previamente en la literatura para  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [1][14][15] y sistemas similares como  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$  e  $\text{Y}$ ) [16][17],  $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  [18]. Este comportamiento se puede atribuir a una disminución de los portadores de carga tipo p, ya que un aumento de temperatura provoca una disminución del contenido en oxígeno (como hemos

observado en los termogramas de estas fases, la pérdida de oxígeno comienza a aproximadamente 400 °C), es decir, se están creando vacantes aniónicas ( $[V_O^{\bullet\bullet}]$ ) provocando una disminución en la concentración de huecos ( $[h^{\bullet}]$ ). La creación de estos defectos puede ser descrita empleando la notación de Kröger-Vin [19]:

$$Ba_Y' = (1 - 2x)[Co_{Co}^{\bullet}] + x[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (Ec. 3.3)$$

La figura 3.11 compara los valores de la conductividad en airea diferentes temperaturas de los óxidos GBCO-Aire y GBCO-Ar. Se observan valores de conductividad ligeramente superiores en el GBCO-Aire. Esto se debe al mayor contenido de oxígeno de este compuesto en comparación con el GBCO-Ar y por tanto una menor concentración de vacantes, es decir una concentración mayor de portadores de carga tipo p y en definitiva un aumento de la conductividad total.

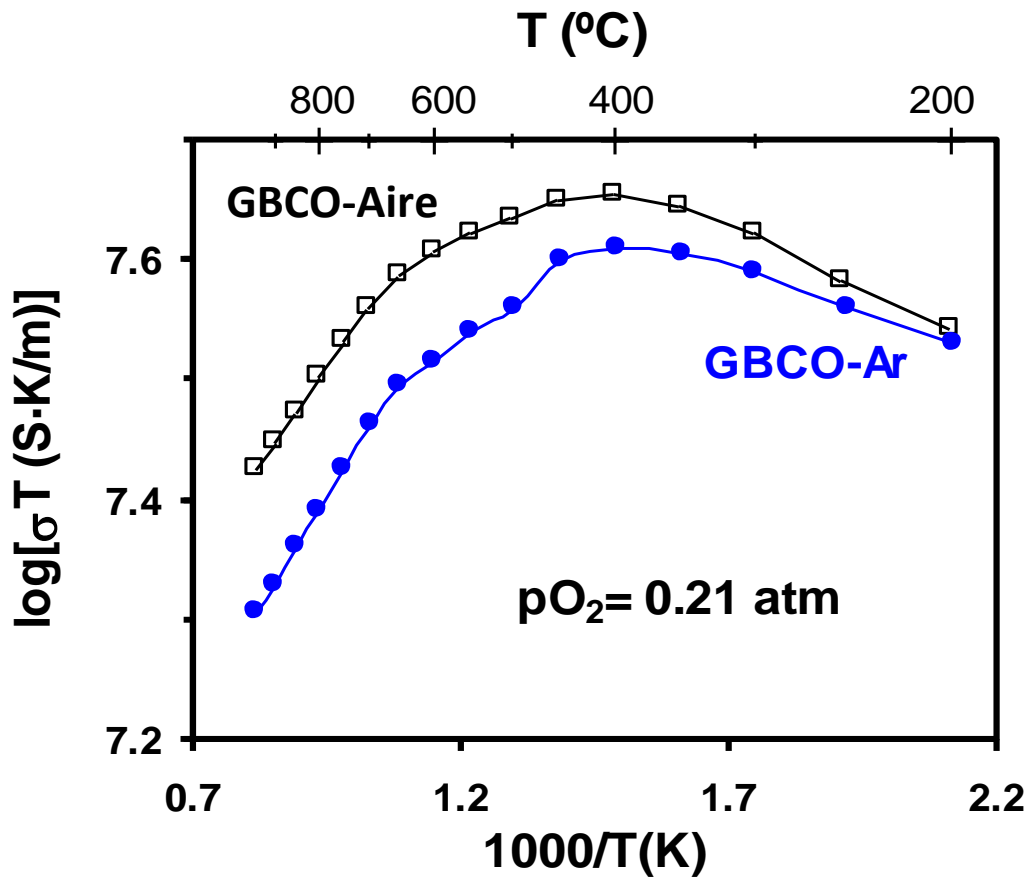


Figura 3.11 Variación de la conductividad en aire con la temperatura del GBCO-Air y del GBCO-Ar.

### 3.4 Caracterización electroquímica

#### 3.4.1 Estabilidad química electrodo-electrolito

En la figura 3.12 se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las pruebas de estabilidad química (900 °C durante 12 horas) en aire entre el electrodo:electrolito (50:50). El electrodo es GBCO-Ar y el electrolito es ceria dopada con gadolinio. No se observa ningún máximo de difracción nuevo, lo que nos indica que no se forman fases secundarias, al igual que lo encontrado en la literatura [20].

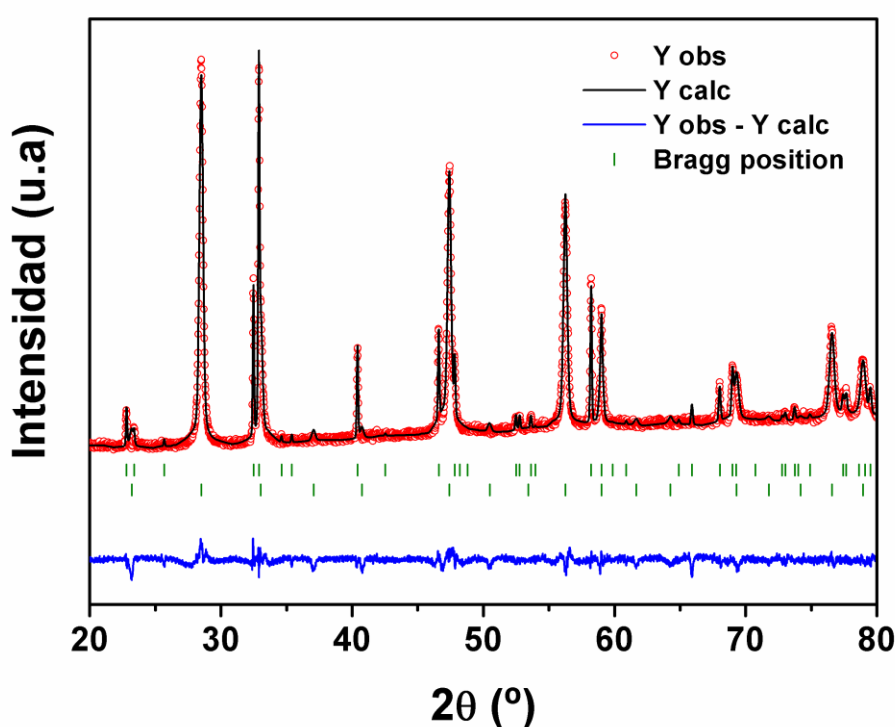


Figura 3.12 Diagramas de difracción de rayos X; GBCO-Ar + CGO tras 900 °C y 3 horas (a). GBCO-Ar + CGO tras 650 °C y 5 días (b).

Según Adler [21] la formación de fases iónicamente aislantes en la interfase electrolito-electrodo, la reacción entre electrodo-electrolito, y la interdifusión de electrolito y el electrodo puede ser perjudicial para el rendimiento del cátodo, especialmente en el funcionamiento a largo plazo. En la figura 3.13 se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las pruebas de estabilidad de los materiales en estudio a largo plazo (5 días a 650°C) y no se observó ninguna reflexión producida por la reacción entre ellos. Todas las reflexiones corresponden a la fase GBCO-Argón o CGO.



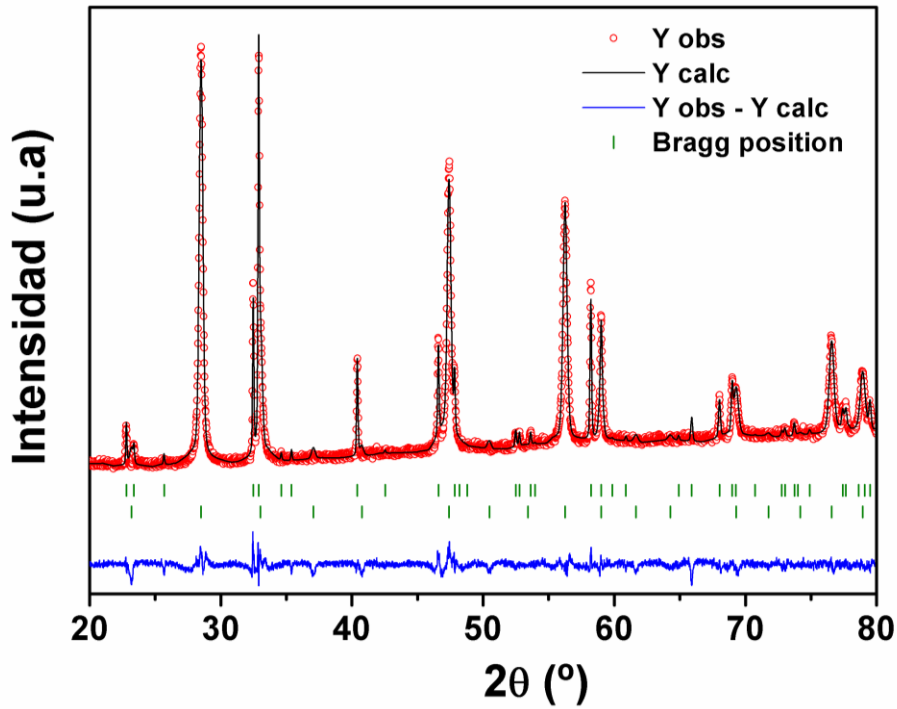


Figura 3.13 Diagramas de difracción de rayos X; GBCO-Ar + CGO tras 900 °C y 3 horas (a). GBCO-Ar + CGO tras 650 °C y 5 días (b).

El empleo de materiales con Ba en cátodos de pilas de combustible presenta un importante inconveniente a resolver como es la baja estabilidad en presencia de  $\text{CO}_2$  [22][23]. Sin embargo, estudios anteriores del GBCO en diferentes atmósferas de  $\text{CO}_2$  indicaron que no se produce degradación del material y que por lo tanto no se espera una disminución del rendimiento de la pila siempre que trabajemos en una concentración de  $\text{CO}_2$  inferior a 600 ppm en un rango de temperaturas de trabajo entre 500 y 700 °C [24].

### 3.4.2 Coeficientes expansión térmica

Los resultados de los estudios de difracción de rayos X a diferentes temperaturas confirman las variaciones estructurales que se producen en el  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  al aumentar la temperatura como consecuencia de las variaciones que se producen en el contenido de oxígeno del compuesto. En la figura 3.14 se muestran los diagramas de difracción de rayos X en función de la temperatura para GBCO-Aire. A baja temperatura ( $T < 500$  °C) los diagramas de difracción de rayos X presentan reflexiones correspondientes a dos fases de celda unidad  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times 2a_p$  y  $a_p \times a_p \times 2a_p$  respectivamente. Por encima de 500 °C los diagramas de difracción de Rayos X son semejantes a los de las muestras preparadas al aire con enfriamiento rápido o en argón: las reflexiones pertenecen a una única fase de simetría tetragonal y celda unidad  $a_p \times a_p \times 2a_p$ .

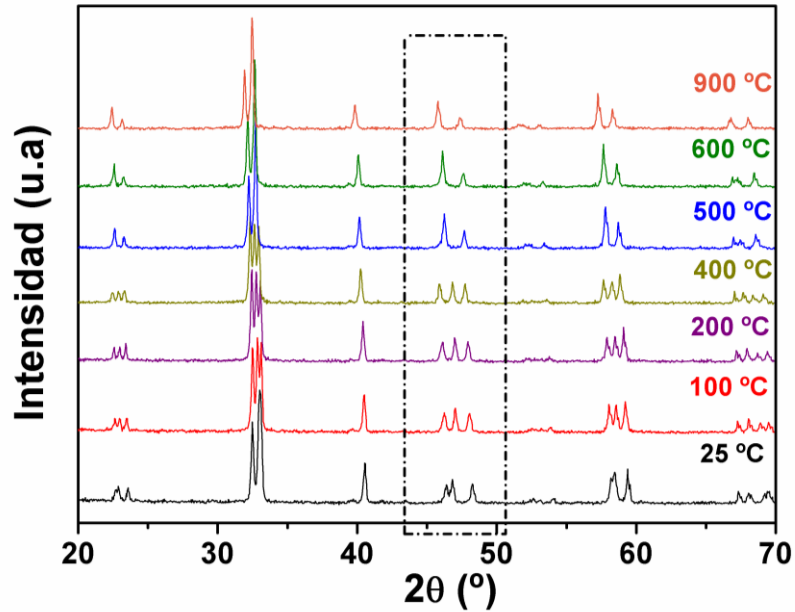


Figura 3.14 Evolución de los diagramas de difracción de rayos X de GBCO-Aire con la temperatura.

En la figura 3.15 se muestran los diagramas de difracción de rayos X a diferentes temperaturas del GBCO-Aire-T. Se observa que en el intervalo de temperaturas entre 25 y 300 °C el diagrama se indexa como una única fase de simetría tetragonal  $a_p \times a_p \times 2a_p$  (no obtenemos información del orden en la subred aniónica). Entre 300 y 500 °C los diagramas son característicos de la formación de dos fases (se ha producido ganancia de oxígeno) y a partir de 500 °C, cuando comienza la pérdida de oxígeno, los diagramas muestran una única fase de celda  $a_p \times a_p \times 2a_p$ .

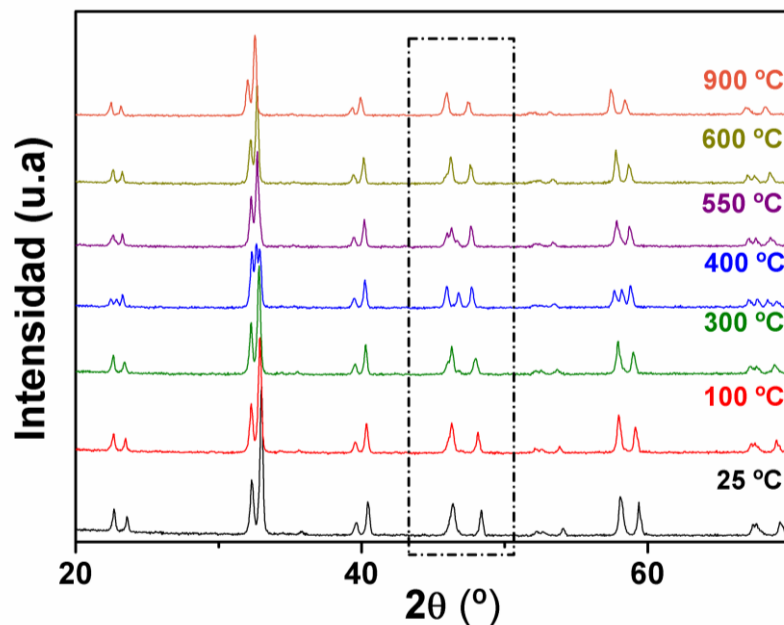


Figura 3.15 Evolución de los diagramas de difracción de rayos X de GBCO-Aire-T con la temperatura.

En la figura 3.16 se muestran los diagramas de difracción de Rayos X a diferentes temperaturas del GBCO-Ar. A temperaturas comprendidas entre 200 y 450 °C aparecen dos fases debido a la ganancia de oxígeno del material. A partir de 500 °C el diagrama es el característico de una única fase.

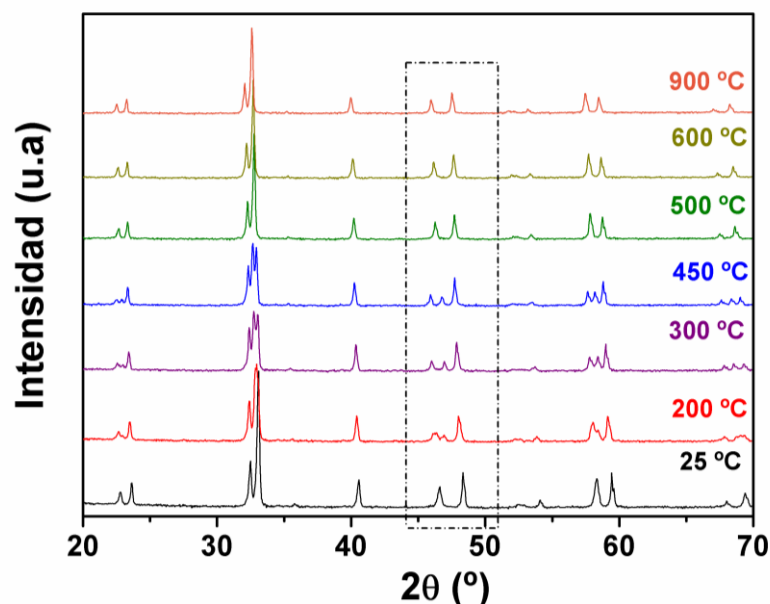


Figura 3.16 Evolución de los diagramas de difracción de rayos X de GBCO-Ar con la temperatura.

A pesar de que a temperaturas entre 200 y 500 aparecen dos fases, se han determinado los parámetros reticulares del compuesto GBCO-Ar a cada temperatura a partir de estos diagramas de difracción de rayos X (Figura 3.17).

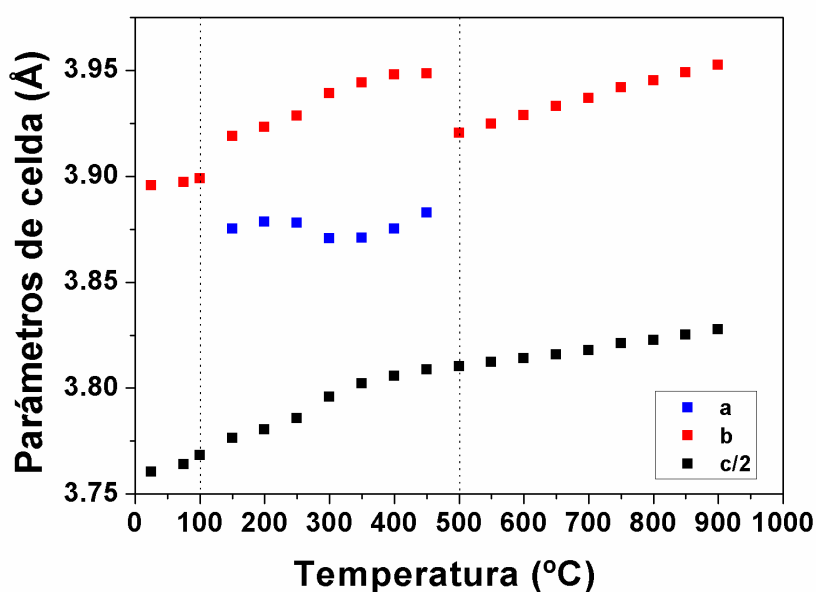


Figura 3.17 Variación de los parámetros de red del GBCO-Ar con la temperatura. En el intervalo de temperaturas entre 100 y 500 °C se ha considerado simetría ortorrómbica.

Con los valores de los parámetros reticulares se ha determinado el volumen de la celda unidad a cada temperatura y el valor del coeficiente de expansión térmicos (TEC) empleando la expresión  $\alpha_v = 3\alpha_L$ , que se basa en un aumento lineal del volumen de la celda con el aumento de temperatura. En la figura 3.18 se representa la variación del volumen de la celda unidad del GBCO-Ar con la temperatura, observándose que dicha variación es aproximadamente lineal. El valor de TEC obtenido  $\approx 18.80 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  es ligeramente inferior al encontrado para otras cobaltitas donde el valor de TEC está entre  $20\text{-}25 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [1], incluido el valor reportado para el  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [15] por A. Tarancon et al., que es de  $16.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  entre  $100 - 700^\circ \text{C}$  [1].

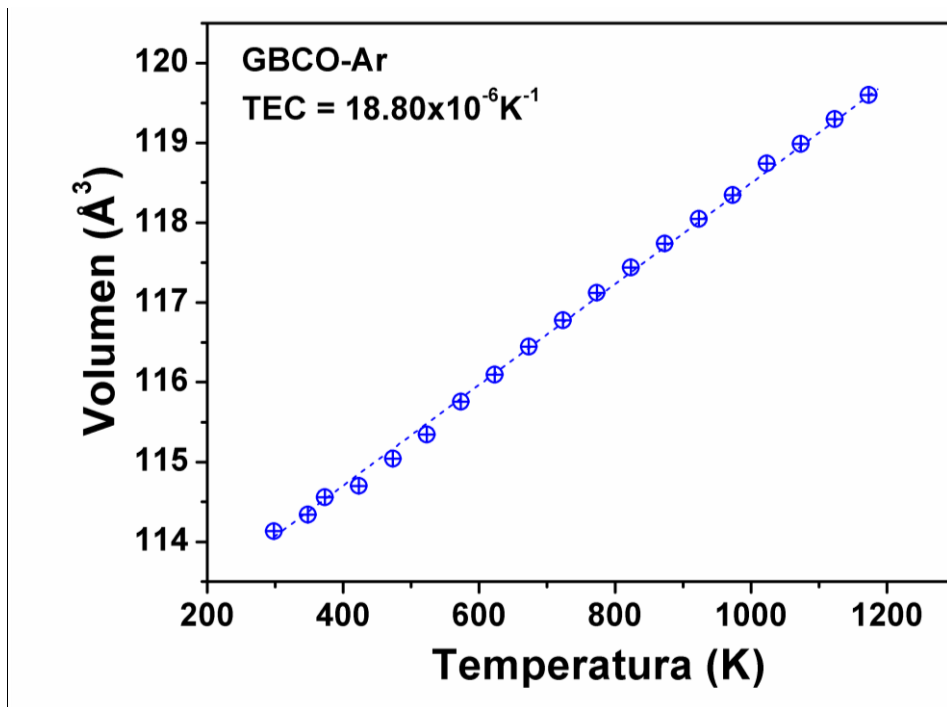


Figura 3.18 Variación del volumen de la celda unidad del GBCO-Argón con la temperatura.

### 3.4.3 Medidas de Impedancia Compleja

En la figura 3.19 se muestran los espectros de impedancia a  $600^\circ \text{C}$  de celdas simétricas utilizando como electrolito CGO y electrodos formados por “composites” CGO y fase GBCO preparada en aire con enfriamiento lento o preparada en argón. Los espectros se han desplazado al origen. Se observa que la resistencia de polarización asociada al electrodo sintetizado en atmósfera de argón es menor. En la figura 3.20 se observa la variación con la temperatura de los valores de resistencia específica de área asociados a todos los procesos resistivos que se producen en el electrodo de GBCO-Aire y GBCO-Ar sobre CGO. La resistencia disminuye con la temperatura siguiendo un comportamiento tipo

Arrhenious. Se obtienen valores de ASR similares en los ciclos de calentamiento y enfriamiento para cada una de las celdas.

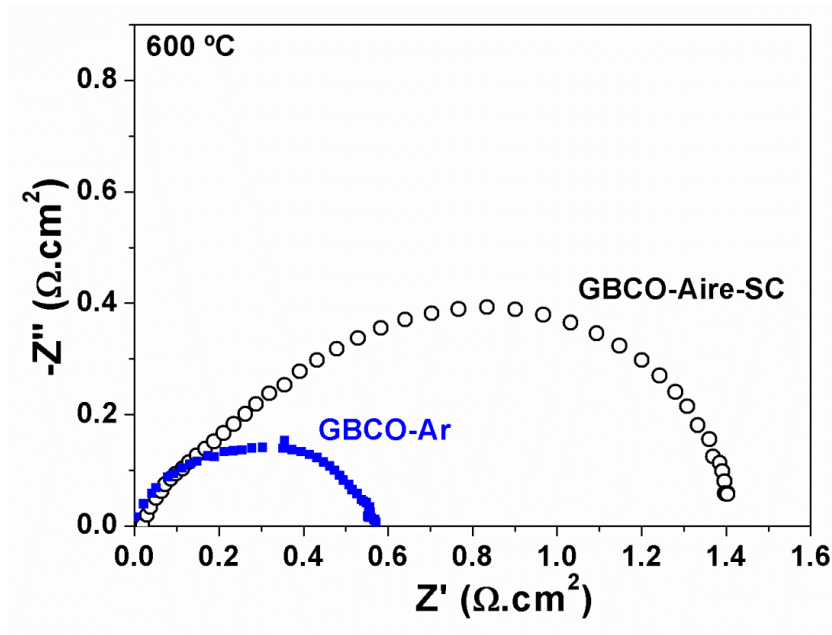


Figura 3.19 Espectros de impedancia compleja a 600 °C de celdas simétricas GBCO:CGO/CGO/GBCO:CGO con GBCO preparado en aire o en argón.

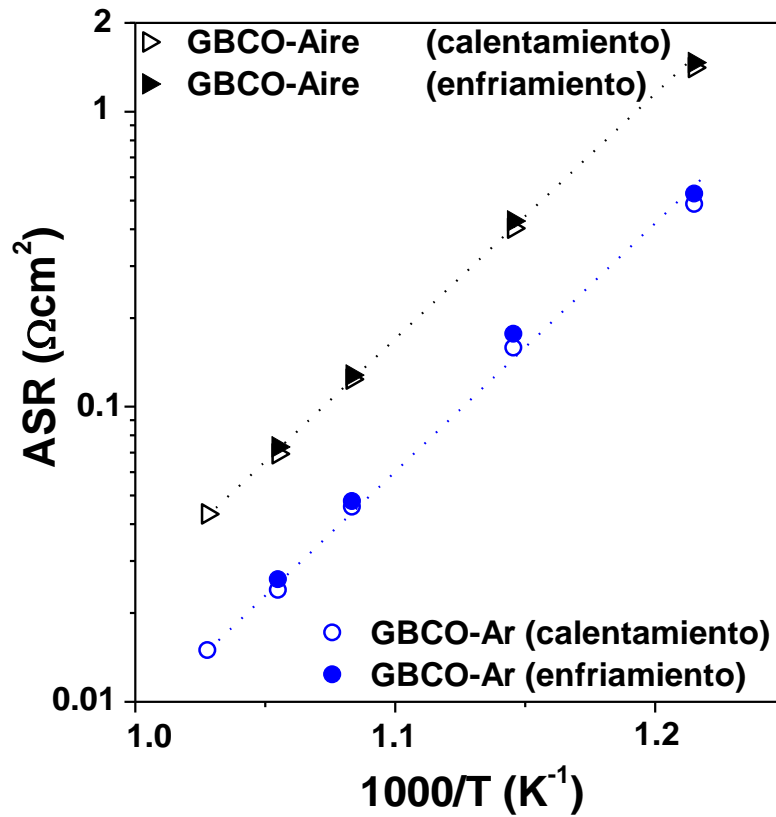


Figura 3.20 Representación Arrhenius de los valores de ASR medidos en aire en el intervalo de temperaturas entre 550-700 °C de celdas simétricas GBCO:CGO/CGO/GBCO:CGO con GBCO sintetizado al aire o en argón.

Por tanto, el rendimiento del electrodo es mejor para la celda simétrica con  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  preparado en atmósfera de argón. En particular, el ASR del proceso de electrodo disminuye desde  $\approx 0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para GBCO-Aire a  $\approx 0.04 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para GBCO-Ar a  $650^\circ \text{C}$ . Estos valores son significativamente más bajos que los reportados previamente para GBCO depositado sobre CGO [25][26]. El análisis experimental del contenido de oxígeno y el rendimiento del electrodo parecen indicar que el mayor contenido de vacantes de oxígeno de la muestra preparada en Ar disminuye la resistencia eléctrica de los procesos que ocurren en el electrodo. Esto es consistente con un mecanismo de conducción iónica como se ha sugerido anteriormente [24]. Hay que tener en cuenta que la conductividad electrónica sigue siendo lo suficientemente alta a lo largo de las condiciones estudiadas para todas las muestras, con valores de  $\sim 340 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  y  $\sim 420 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  a  $650^\circ \text{C}$  del GBCO-Ar y del GBCO-Aire respectivamente.

Con el fin de separar las diferentes contribuciones del proceso total en los electrodos, los espectros de impedancia de temperaturas por debajo de  $675^\circ \text{C}$  se ajustaron mediante el software Zview [27] al circuito equivalente que se indica en la figura 3.21 junto con un diagrama de impedancia recogido a  $550^\circ \text{C}$ .

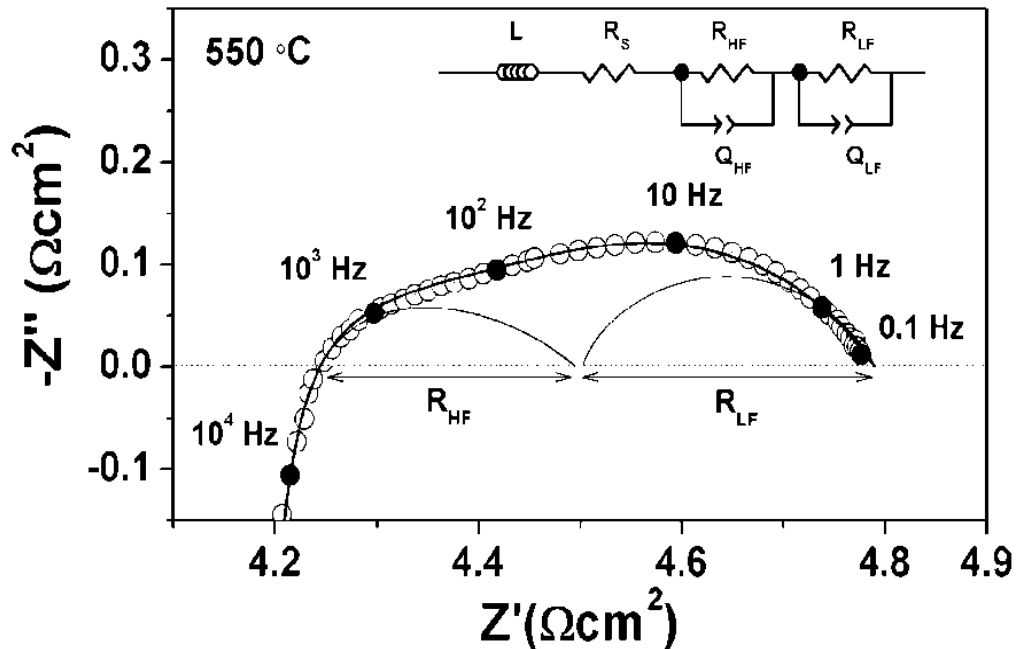


Figura 3.21 Espectro de impedancia en aire a  $550^\circ \text{C}$  de la celda GBCO:CGO/CGO/GBCO:CGO (GBCO preparado en Argón). La línea sólida indica el resultado del ajuste al circuito equivalente indicado en la figura.

El circuito consiste en una inductancia,  $L$ , asociada a los cables de la celda electroquímica y del equipo, una resistencia óhmica en serie asociada a la resistencia total (bulk + intergrano) del electrolito ( $R_s$ ), y dos elementos en serie con componentes  $RQ$  en paralelo asociados a los procesos de electrodo. Los elementos  $(RQ)_{HF}$  y  $(RQ)_{LF}$  representan los procesos de alta y baja frecuencia, respectivamente. El proceso de alta frecuencia está relacionado con la transferencia de carga (conductividad de aniones óxido) en la interfase electrodo/electrolito y el proceso de baja frecuencia con el proceso de reducción de  $\text{O}_2$  en la superficie del electrodo y difusión de los aniones óxido en el electrodo [21][28]. Por encima de 675 °C los espectros no se pudieron ajustar con este modelo circuital.

En la figura 3.22 se comparan los valores de las resistencias en serie ( $R_s$ ) determinados en la caracterización eléctrica del electrolito (CGO) con los obtenidos de los diagramas de impedancia a las mismas temperaturas de las celdas simétricas preparadas con electrodos de GBCO-Aire y GBCO-Ar. No se han encontrado diferencias significativas en ningún caso entre estos valores, lo que nos indica que no se ha producido reacción entre el electrolito y el electrodo y las pastillas de electrolito se han preparado de forma similar en todos los casos.

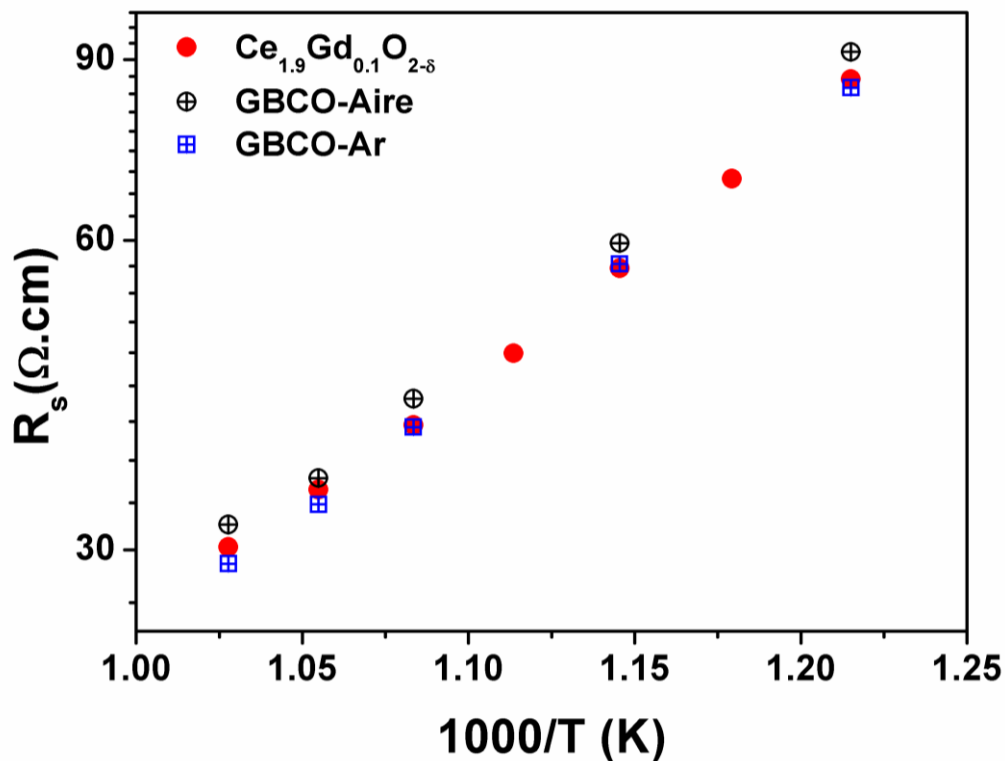


Figura 3.22 Comparación resistencia en serie ( $R_s$ ) para Ag/GBCO-Aire/CGO, Ag/GBCO-Ar/CGO y Ag/CGO.

### 3.4.4 Caracterización Microestructural

En la figura 3.23 se muestran las imágenes de SEM de la sección transversal de una celda simétrica  $\text{Ag}/\text{GBCO}:\text{CGO}/\text{CGO}/\text{GBCO}:\text{CGO}/\text{Ag}$  de  $\text{GBCO}$ -Argón tras realizar las medidas de impedancia a las diferentes temperaturas. En las imágenes de SEM se observan las diferentes capas  $\text{Ag}$ /electrodo/electrolito. El análisis EDS-SEM confirmó que no se produjo la inserción de  $\text{Ag}$  en el electrodo ni la formación de fases secundarias en la interfase electrodo/electrolito. Se observan dos tipos de partículas con distinta morfología, unas partículas de mayor tamaño correspondientes al material en estudio y partículas de tamaño inferior repartidas en todo el volumen del composite. También se observa en la imágenes una buena adherencia en la interfase electrodo/electrolito y un espesor medio en todas las muestras estudiadas de aproximadamente  $\approx 15 \mu\text{m}$ .

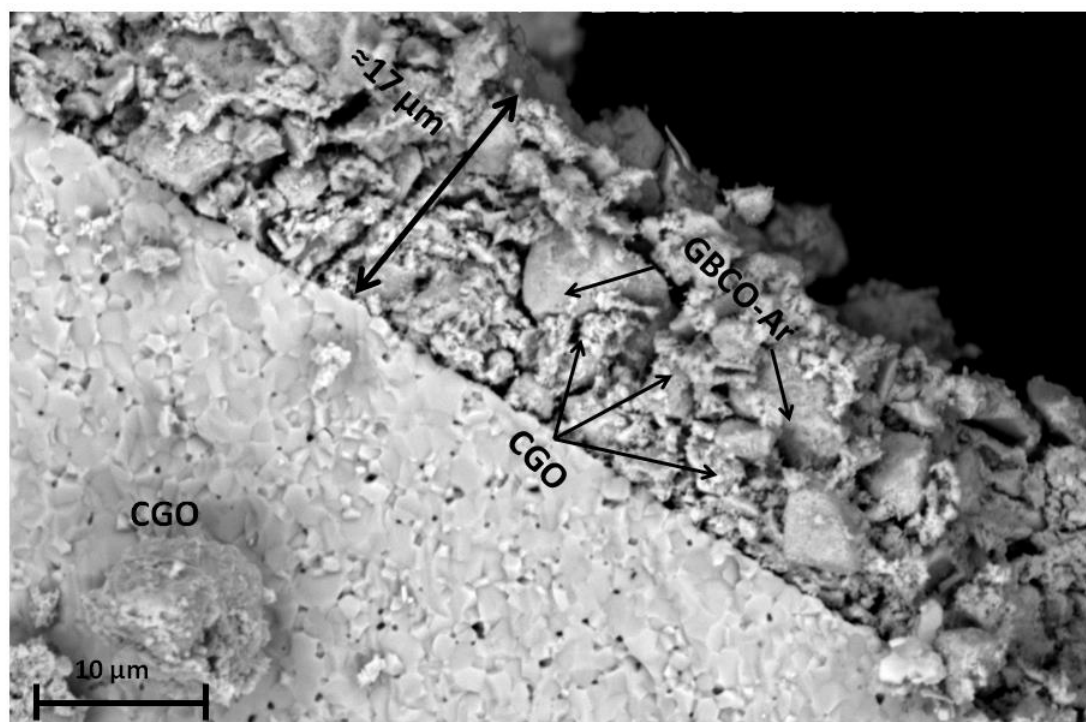


Figura 3.23 Imagen de SEM de la sección transversal correspondiente a un composite formado por un 70% en peso del material y un 30% del electrolito de  $\text{Ag}/\text{GBCO}:\text{CGO}/\text{CGO}/\text{GBCO}:\text{CGO}/\text{Ag}$  de  $\text{GBCO}$ -Argón

## 3.5 Conclusiones

El  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  muestra una amplia variación en la estequiometría de oxígeno dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas y los tratamientos térmicos a los que se somete. La estructura cristalina del óxido depende de su contenido de oxígeno.



Existe orden laminar entre Ba y Gd y probablemente localización de las vacantes aniónicas en los planos  $(\text{GdO})_x$  para todos los valores de  $\delta$ . Sin embargo, para valores de  $\delta < 0.5$  se obtienen óxidos de simetría tetragonal con celda unidad  $a_p \times a_p \times 2a_p$ , mientras que para valores de  $\delta > 0.5$  se obtienen óxidos de simetría ortorrómbica. Para obtener un óxido con contenido de oxígeno correspondiente a  $\delta < 0.5$ , la síntesis debe realizarse en atmósfera de Ar. Cuando la síntesis se realiza en aire con enfriamiento lento se obtienen óxidos con contenido de oxígeno correspondiente a  $\delta > 0.5$ . En el  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  preparado al aire con un enfriamiento lento coexisten óxidos con dos estructuras distintas, una pseudo-tetragonal con celda unidad  $a_p \times b_p \times 2a_p$  y otra estructura ortorrómbica, donde debido a la inclinación de los octaedros  $\text{CoO}_6$ , la celda unidad es  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times 2a_p$ . La coexistencia de ambas estructuras es indicativa de que se forman óxidos con diferente contenido en oxígeno. La formación de dominios en la que la estructura se sitúa en direcciones perpendiculares entre sí es un fenómeno característico que se da en cristales con estructura ortorrómbica (o pseudo-tetragonal). Cuando la síntesis se realiza al aire pero con un enfriamiento muy rápido se obtiene un óxido con un contenido en oxígeno correspondiente a  $\delta = 0.3$  y con una estructura cristalina con celda unidad  $a_p \times 3a_p \times 2a_p$  debido tanto al orden catiónico entre el Ba y el Gd como al orden de las vacantes aniónicas en los planos del  $(\text{GdO})_x$ . Este compuesto es metaestable.

El  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  sufren importantes variaciones del contenido en oxígeno con la temperatura: pierden oxígeno al ser calentados por encima de  $400^\circ\text{C}$  y recuperan oxígeno al enfriar. Estos procesos de reducción/oxidación tienen importantes implicaciones en la expansión/contracción térmica del material y por tanto en su funcionamiento como cátodos en pilas de combustible tipo SOFC. Es de señalar sin embargo que, cuando el óxido tiene un contenido en oxígeno con  $\delta < 0.5$ , la variación de oxígeno con la temperatura es menor que cuando el contenido en oxígeno corresponde a valores de  $\delta > 0.5$ . El contenido de oxígeno del compuesto tiene un importante impacto en las propiedades físicas, en particular se ha comprobado una mejora significativa en las propiedades electroquímicas obteniéndose menores valores de ASR, cuando la síntesis del compuesto se realiza en atmósfera de argón, que da lugar a la obtención de un óxido con contenidos en oxígeno correspondientes a  $\delta < 0.5$ . Esto podría estar relacionado con una conductividad iónica mayor debido al mayor número de vacantes colocadas en los planos del  $(\text{GdO})_x$ .

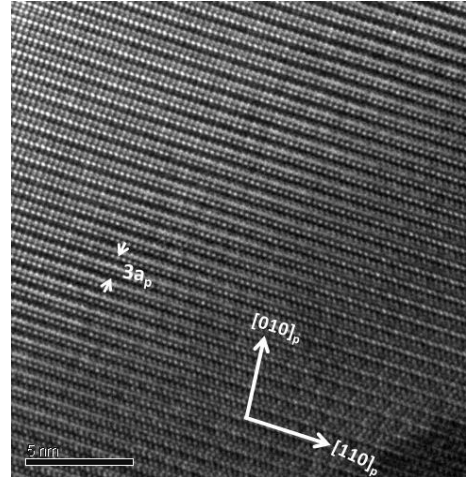
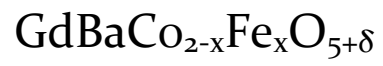
### 3.6 Referencias

- [1] A. Tarancón, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. Ruiz-Morales and P. Núñez, “Effect of phase transition on high-temperature electrical properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  layered perovskite” *Solid State Ionics*, 179 (2008) 611–618.
- [2] Y. N. Kim, J. H. Kim, and A. Manthiram, “Effect of Fe substitution on the structure and properties of  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  (Ln = Nd and Gd) cathodes” *J. Power Sources*, 195 (2010) 6411–6419.
- [3] Y. Tang and C. C. Almasan, “Effect of Fe doping on the magnetic properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-\delta}$ ” *Phys. Rev. B*, 77 (2008) 094403.
- [4] D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov, and A. Y. Zuev, “Crystal structure and oxygen content of the double perovskites  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ” *J. Solid State Chem.*, 199 (2013) 154–159.
- [5] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, “Transport and magnetic properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  single crystals: A cobalt oxide with square-lattice  $\text{CoO}_2$  planes over a wide range of electron and hole doping” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 71 (2005) 1–28.
- [6] J. Liu, J. Shen, X. Gao and L. Lin, “Thermogravimetric study on the reduction process of unsupported and carbon-supported Fe, Mo and Fe-Mo catalysts for fischer-tropsch synthesis” *Journal of Thermal Analysis*, 40 (1993) 1245–1252.
- [7] K. Conder, E. Pomjakushina, A. Soldatov, and E. Mitberg, “Oxygen content determination in perovskite-type cobaltates” *Mater. Res. Bull.*, 40 (2005) 257–263.
- [8] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, “Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , Closely Related to the ‘112’ Structure” *J. Solid State Chem.*, 142 (1999) 247–260.
- [9] D. I. Woodward and I. M. Reaney, “Electron diffraction of tilted perovskites” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, 61 (2005) 387–399.
- [10] A. Morata, S. García-Martín, and M. A. Alario-Franco, “New  $\text{La}_{2/3-x}\text{Sr}_x\text{Li}_x\text{TiO}_3$  Solid Solution: Structure, Microstructure, and  $\text{Li}^+$  Conductivity” *Chem. Mater.*, 15 (2003) 363–367.
- [11] N. A. Nobuo Ishizawa, Toru Asaka, Tatsunari Kudo, Koichiro Fukuda, Akira Yasuhara and T. Arima, “Structural Evolution of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\delta = 7/11$ ) at Elevated Temperatures”, 26 (2014) 6503–6517.
- [12] S. García-Martín, M. A. Alario-Franco, H. Ehrenberg, J. Rodríguez-Carvajal, and U. Amador, “Crystal Structure and Microstructure of Some  $\text{La}_{2/3-x}\text{Sr}_x\text{Li}_x\text{TiO}_3$  Oxides: An Example of the Complementary Use of Electron Diffraction and Microscopy and Synchrotron X-ray Diffraction to Study Complex Materials” *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 3587–3596.

- [13] D. A. Medvedev, T. A. Zhuravleva, A. A. Murashkina, V. S. Sergeeva and B. D. Antonov, “Electrophysical properties of materials based on  $\text{BaGdCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ” *Russ. J. Phys. Chem. A*, 84 (2010) 1623–1627.
- [14] J. Peña-Martínez, A. Tarancón, D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, and P. Nuñez, “Evaluation of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as cathode material for doped lanthanum gallate electrolyte IT-SOFCs” *Fuel Cells*, 5 (2008) 351–359.
- [15] N. Li, Z. Lü, B. Wei, X. Huang, K. Chen, Y. Zhang, and W. Su, “Characterization of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode for IT-SOFCs” *J. Alloys Compd.*, 454 (2008) 274–279.
- [16] J. Zou, J. Park, B. Kwak, H. Yoon, and J. Chung, “Effect of Fe doping on  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *Solid State Ionics*, 206 (2012) 112–119.
- [17] J. Xue, Y. Shen, and T. He, “Double-perovskites  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, 196 (2011) 3729–3735.
- [18] A. Jun, J. Kim, J. Shin, and G. Kim, “Optimization of Sr content in layered  $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 18381–18388.
- [19] Kröger, F. A., & Vink, H. J. (1956). Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid state physics*, 3 (1956) 307-435.
- [20] E. L. Rautama and M. Karppinen, “R-site varied series of  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  ( $\text{R}_2\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{O}_{11}$ ) compounds with precisely controlled oxygen content,” *J. Solid State Chem.*, 183 (2010) 1102–1107.
- [21] S. B. Adler, “Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes,” *Solid State Ionics*, 111 (1998) 125–134.
- [22] A. Yan, M. Yang, Z. Hou, Y. Dong, and M. Cheng, “Investigation of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells both in the absence and presence of  $\text{CO}_2$ ” *J. Power Sources*, 185 (2008) 76–84.
- [23] A. Yan, B. Liu, Y. Dong, Z. Tian, D. Wang, and M. Cheng, “A temperature programmed desorption investigation on the interaction of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxides with  $\text{CO}_2$  in the absence and presence of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$ ,” *Appl. Catal. B Environ.*, 80 (2008) 24–31.
- [24] A. Tarancón, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, A. Morata, J. Ruiz-Morales, and P. Núñez, “Stability, chemical compatibility and electrochemical performance of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  layered perovskite as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells,” *Solid State Ionics*, 179 (2008) 2372–2378.
- [25] A. Chang, S. J. Skinner, and J. A. Kilner, “Electrical properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  for ITSOFC applications” 177 (2006) 2009–2011.

- [26] A. Tarancón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernández-Ramírez, and J. A. Kilner, “Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells,” *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 3175-3181.
- [27] D. Johnson, ZView: a Software Program for IES Analysis, Version 2.9c, Scribner Associates, Inc., 2005.
- [28] S. B. Adler, “Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes,” *Solid State Ionics*, 111 (1998) 125–134.

# Capítulo 4



El  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  presenta propiedades adecuadas para su aplicación en cátodos en pilas de combustible tipo IT-SFOC pero al mismo tiempo presenta importantes limitaciones como son altos coeficientes de expansión térmicos (TEC) y baja estabilidad química con algunos de los electrolitos sólidos más empleados en SOFCs. Con objeto de mejorar estas propiedades, hemos procedido a la sustitución de Co por Fe.

A lo largo de este capítulo se estudiará la influencia que ejerce la sustitución de Co por Fe en la estructura cristalina y propiedades eléctricas y electroquímicas de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

#### 4.1 Síntesis

Los compuestos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x < 2$ ) han sido preparados mediante el método cerámico al aire y en argón, realizando para todo el rango de composiciones sintetizadas un enfriamiento lento ( $2\text{ }^\circ\text{C/min}$ ). Para la síntesis de las muestras policristalinas se utilizaron como productos de partida el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%) y el  $\text{BaCO}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%). El  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  se calentó a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 horas antes de ser utilizado, ya que a temperatura ambiente tiende a carbonatarse. Las cantidades estequiométricas de los compuestos de partida se molieron, homogeneizaron y se calentaron a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h para la descarbonatación del  $\text{BaCO}_3$ . Posteriormente, las muestras fueron molidas nuevamente, empastilladas y se calentaron a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

#### 4.2 Caracterización estructural de los óxidos preparados en aire

##### 4.2.1 Difracción de rayos X en polvo (XRD)

Las muestras se caracterizaron inicialmente por difracción de rayos X de polvo a temperatura ambiente. Los resultados (Figura 4.1) muestran la obtención de fases puras para composiciones correspondientes a  $x < 1.2$ . Para composiciones correspondientes a  $x \geq 1.2$  se forma una segunda fase que se identificó como  $\text{GdFeO}_3$ , indicada en el diagrama con un ■. El mismo rango de composición de la disolución sólida se encuentra en la literatura [1][2]. En todos los casos se obtienen diagramas característicos de la estructura perovskita (las reflexiones indexadas son características de perovskita cúbica) con reflexiones adicionales debidas a la disminución de la simetría y orden de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ .

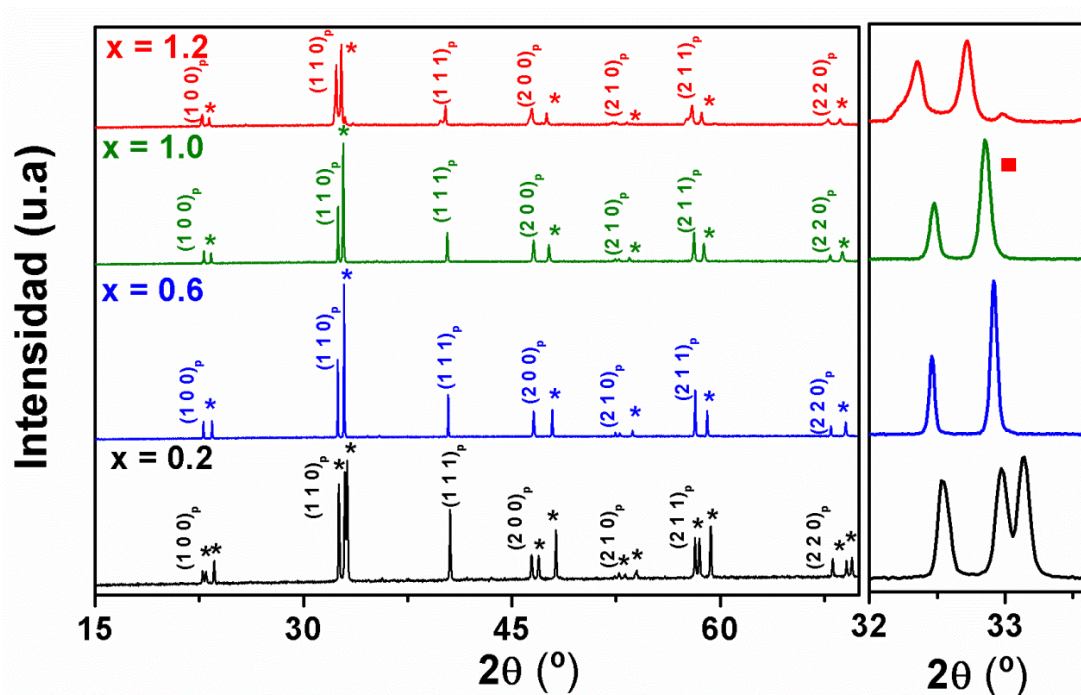


Figura 4.1 Diagramas de difracción de rayos X de diferentes óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ . Las reflexiones correspondientes a las perovskita cúbica han sido indexadas con los correspondientes índices de Miller mientras que las reflexiones asociadas a una disminución de la simetría están indicadas con un asterisco. Las reflexiones indicadas con un punto rojo son de las fases secundaria  $\text{GdFeO}_3$ .

Se observan diferencias significativas en los diagramas de difracción de rayos X:

- para altos contenidos en Co ( $x \leq 0.4$ ) se deduce del desdoblamiento de alguna de las reflexiones y se confirma posteriormente mediante SAED y HRTEM que se forman dos fases, ambas con estructura tipo-perovskita pero con diferente contenido en oxígeno, como ocurre cuando  $\text{GdBaCoO}_{5+\delta}$  se prepara al aire con un enfriamiento lento.
- para  $0.4 < x < 1.2$ , cada una de los diagramas pueden ser indexados usando una celda unidad tetragonal  $a_p \times a_p \times 2a_p$ .

El aumento del contenido de Fe provoca que la celda unidad aumente, lo que se refleja en un desplazamiento de los máximos de difracción hacia menores valores de  $2\theta$  en los diagramas de difracción de rayos X y en un aumento de los parámetros reticulares, como también ocurre en el sistema  $\text{TbGdCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  [8][3]. Los parámetros de celda correspondientes a los óxidos sin mezcla de fases, refinados a partir de los ajustes de perfil de los diagramas de difracción de rayos X correspondientes, se recogen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Parámetros de red refinados para GdBaCo<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub>

Composición	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
x = 0.6	3.89578 (8)	3.89578 (8)	7.5953 (2)	115.275 (4)
x = 0.8	3.89816 (7)	3.89816 (7)	7.61754 (7)	115.754 (4)
x = 1	3.90133 (7)	3.90133 (7)	7.6349 (2)	116.207 (4)

#### 4.2.2 Determinación del contenido en oxígeno

En este sistema, la determinación del contenido de oxígeno se realizó mediante análisis termogravimétricos en N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> [4]. En la figura 4.2 se representan los ATG en N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> de cuatro óxidos del sistema y los resultados obtenidos se recogen en la tabla 4.1. Mediante el empleo de espectroscopia EELS, hemos determinado el estado de oxidación del Fe para cada uno de los óxidos. En todos los compuestos sintetizados el Fe se encuentra aproximadamente como Fe<sup>3+</sup> (tabla 4.2). Mediante la combinación de los resultados de ATG con los resultados de EELS para determinar el estado de oxidación medio del Fe, se determina el estado de oxidación medio del Co. La reacción de descomposición que tiene lugar en presencia de H<sub>2</sub> es la siguiente:

Tabla 4.2 Valor de δ de óxidos del sistema GdBaCo<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub>. Estados de oxidación del Fe determinados mediante espectroscopia EELS y estado de oxidación del Co deducido.

Composición	δ	Estados de oxidación (EELS)
x = 0.2	0.56	Co <sup>3.06+</sup> Fe <sup>3+</sup>
x = 0.6	0.42	Co <sup>2.89+</sup> Fe <sup>2.98+</sup>
x = 0.8	0.30	Co <sup>2.69+</sup> Fe <sup>2.96+</sup>
x = 1	0.15	Co <sup>2.38+</sup> Fe <sup>2.92+</sup>



La sustitución de Co por Fe disminuye el estado de oxidación del Co y aumenta la concentración de vacantes aniónicas.

El mayor contenido en Fe provoca un aumento tanto en la temperatura como en el tiempo necesario para alcanzar la completa reducción. Para la muestra que solo contiene Co el “plateau” final indicativo de la reducción total se alcanza aproximadamente a 800 °C mientras que para el resto de composiciones es necesario llegar a los 950 °C y con tiempos cada vez más largos; esto es debido a la dificultad de reducir todo el Fe presente en la muestra a Fe metálico. La sustitución de Co por Fe provoca un aumento de vacantes de oxígeno en la estructura cristalina.

El radio de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en alto spin en coordinación VI y coordinación V, es 0.645 Å y 0.58 Å respectivamente, mientras que el de los iones  $\text{Co}^{3+}$  en coordinación VI en bajo spin es 0.545 Å y en alto spin 0.610 Å. El radio de  $\text{Co}^{2+}$  es 0.650 Å, mayor que el  $\text{Co}^{3+}$ . [5]. Por tanto, el aumento del tamaño de la celda unidad a medida que aumenta la sustitución del Co por Fe se debe a que la sustitución produce disminución del estado de oxidación del Co y el radio del  $\text{Fe}^{3+}$  y del  $\text{Co}^{2+}$  es mayor que el del  $\text{Co}^{3+}$ .

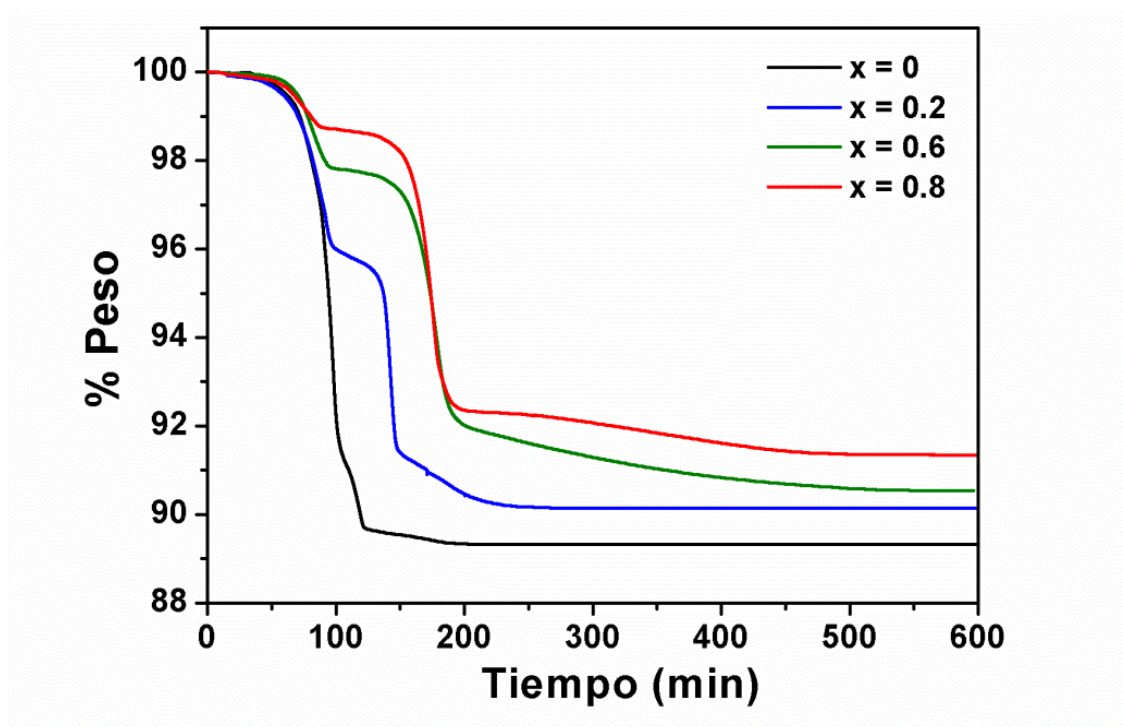
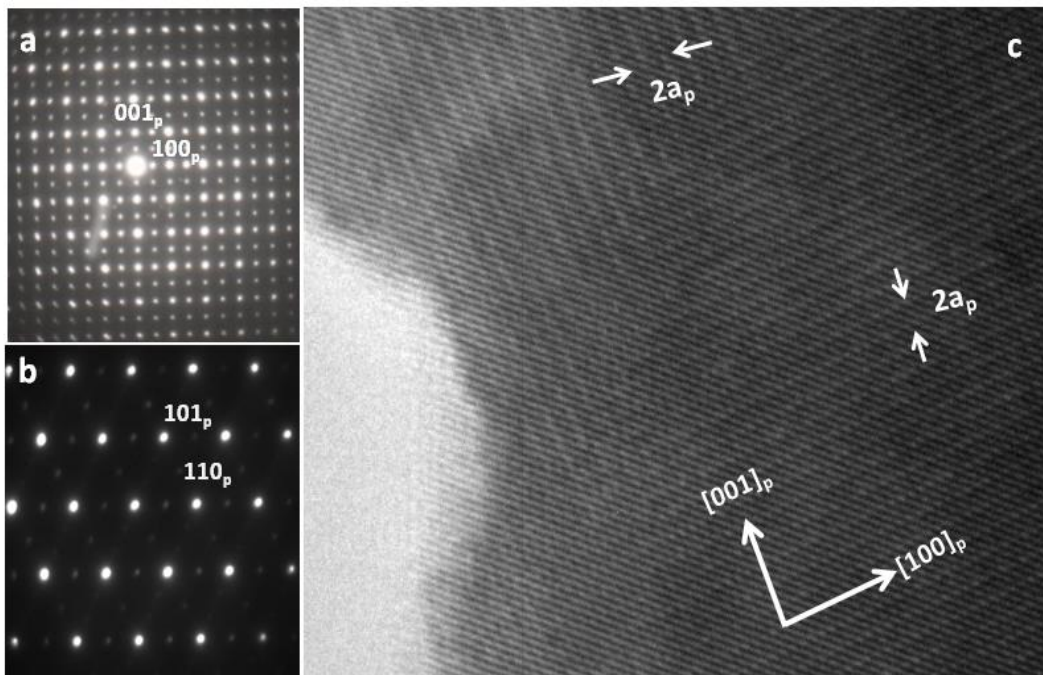


Figura 4.2 Curvas de reducción en  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a 950°C para  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

### 4.2.3 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

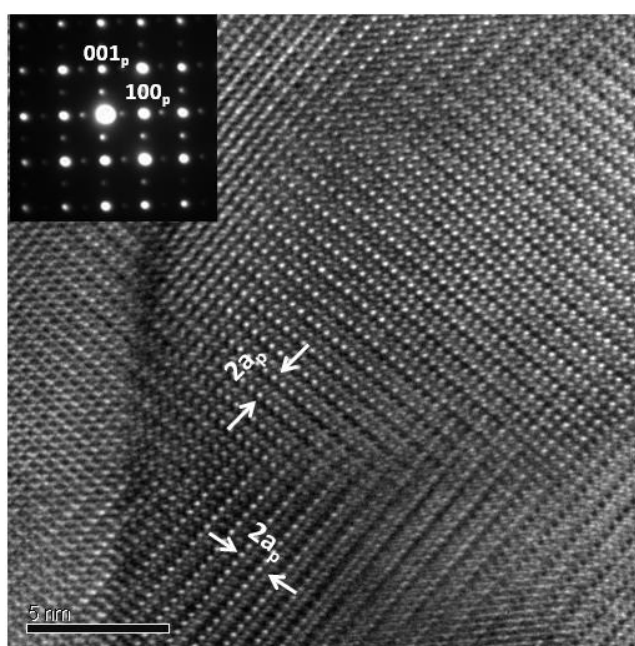
Al menos 50 cristales de cada compuesto fueron analizados mediante XEDS y presentaban una relación atómica de los metales de acuerdo con la composición nominal del óxido.

La figura 4.3 muestra diagramas de SAED a lo largo de dos ejes de zona diferentes de un cristal del óxido de composición nominal  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{5.56}$ . El diagrama de SAED a lo largo del eje de zona  $[100]_p$  muestra tanto reflexiones extra a  $G_p \pm 1/2 (001)^*_p$  debido al orden laminar entre el Ba y Gd, como reflexiones en  $G_p \pm 1/2 (010)^*_p$ , lo que podría indicar que al menos dos de los principales parámetros de red ( $a_p$ ) se han doblado. Además, se observan reflexiones  $1/2(\text{oeo})_p$  (odd even odd) [6] asociadas a la inclinación de los octaedros. La imagen de HRTEM (Figura. 4.3c) a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  muestra diferencias de contraste que indica una periodicidad  $2a_p$  a lo largo de dos direcciones perpendiculares. Por lo tanto, la estructura tiene una celda unidad  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times 2a_p$  y los cristales están formados por dominios debido a la orientación de esta celda a lo largo de dos direcciones perpendiculares. La formación de dominios debido a la diferente orientación de la celda unidad es muy común en óxidos con estructura de perovskita [7][8]. La formación de dominios también se ha observado en  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.4}$  [9].



**Figura 4.3** Diagramas de SAED de  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{5.56}$  a lo largo de los ejes de zona  $[010]_p$  (a),  $[-110]_p$  (b)  $[-111]_p$ . Imagen HRTEM a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  (c).

Algunos cristales de  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{5.56}$  presentaban diagramas de SAED diferentes a los de la figura 4.3. En la figura 4.4 se muestran el diagrama de SAED y la imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  de uno de estos cristales. Aparecen reflexiones a  $G_p \pm 1/2(001)^*_p$  debido al orden entre el Ba y el Gd y reflexiones a  $G_p \pm 1/2(100)^*_p$ . La imagen muestra diferencias de contrastes que indican una periodicidad  $2a_p$  a lo largo de dos direcciones perpendiculares, es decir el cristal está formado por dominios en los que existe orden entre Ba y Gd en direcciones perpendiculares. Sin embargo, las reflexiones características a la inclinación de los octaedros no se observan, lo que indica que la estructura presenta una celda unidad  $a_p \times b_p \times 2a_p$ , con valores de los parámetros reticulares a y b similares.

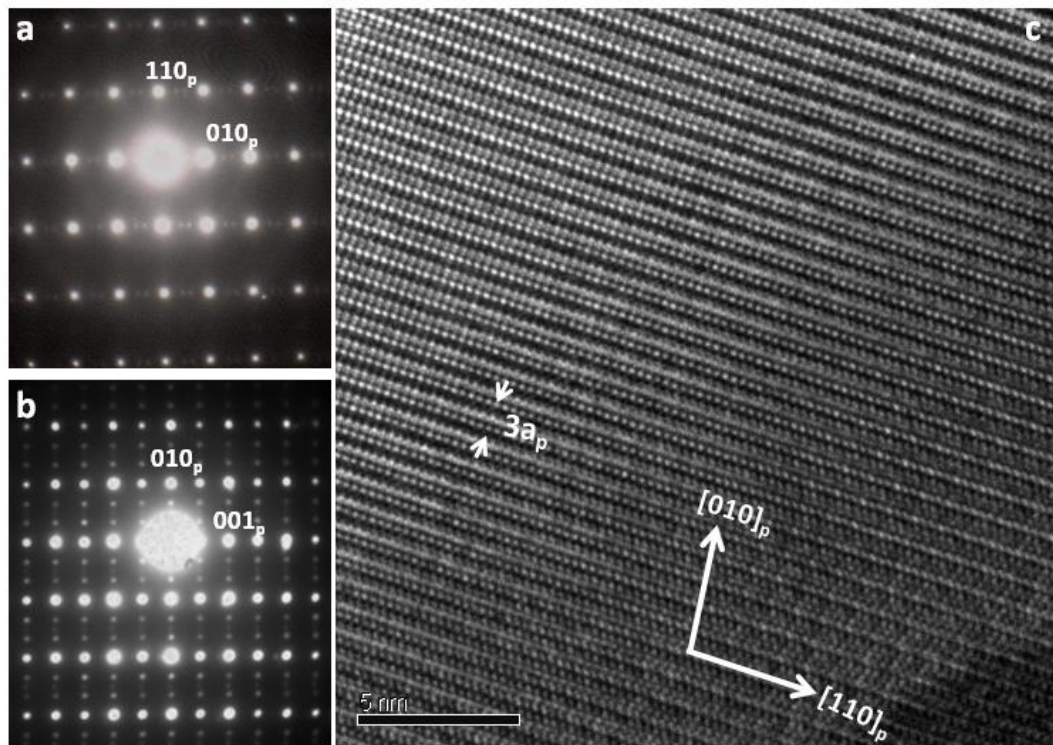


**Figura 4.4** Diagrama de SAED e imagen HRTEM lo largo del eje de zona  $[010]_p$  correspondiente a un cristal de  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{5.56}$ .

Por tanto, al igual que observamos en el GBCO-Aire, en este caso coexisten dos fases, una ortorrómbica y otra pseudo-tetragonal, probablemente con diferentes contenidos en oxígeno.

En la figura 4.5a-b se muestran diagramas de SAED correspondientes a un cristal de composición  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5.42}$ , donde observamos, además de las reflexiones de la estructura perovskita cúbica, reflexiones extra intensas a  $G_p \pm 1/2(001)^*_p$  que nos indican que los cationes Gd y Ba están ordenados, y reflexiones extra débiles a  $G_p \pm 1/3(010)^*_p$  asociadas posiblemente al ordenamiento de las vacantes anónicas a lo largo de la dirección  $[010]_p$  en los planos donde se encuentra situado el Gd. Estos diagramas son

similares a los del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  preparado en aire con un enfriamiento rápido. En la figura 4.6c se muestra una imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona  $[-110]_p$ . Las diferencias de contrastes indica una periodicidad  $3a_p$  a lo largo de la dirección  $[010]_p$ . La sustitución de Co por Fe provoca una disminución importante en el contenido en oxígeno lo que se refleja en la estructura cristalina. En concreto, para esta composición obtuvimos valores de  $\delta \approx 0.40$ , valor próximo a  $\delta = 0.33$ , contenido de oxígeno que provocaría un periodicidad  $3a_p$  como vimos en el caso del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . En el  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5.42+\delta}$  esta superestructura se forma a largo alcance y no en nanodominios en el cristal. Por tanto, podemos deducir que la celda unidad de la estructura cristalina del  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5.42+\delta}$  es  $a_p \times 3a_p \times 2a_p$ .

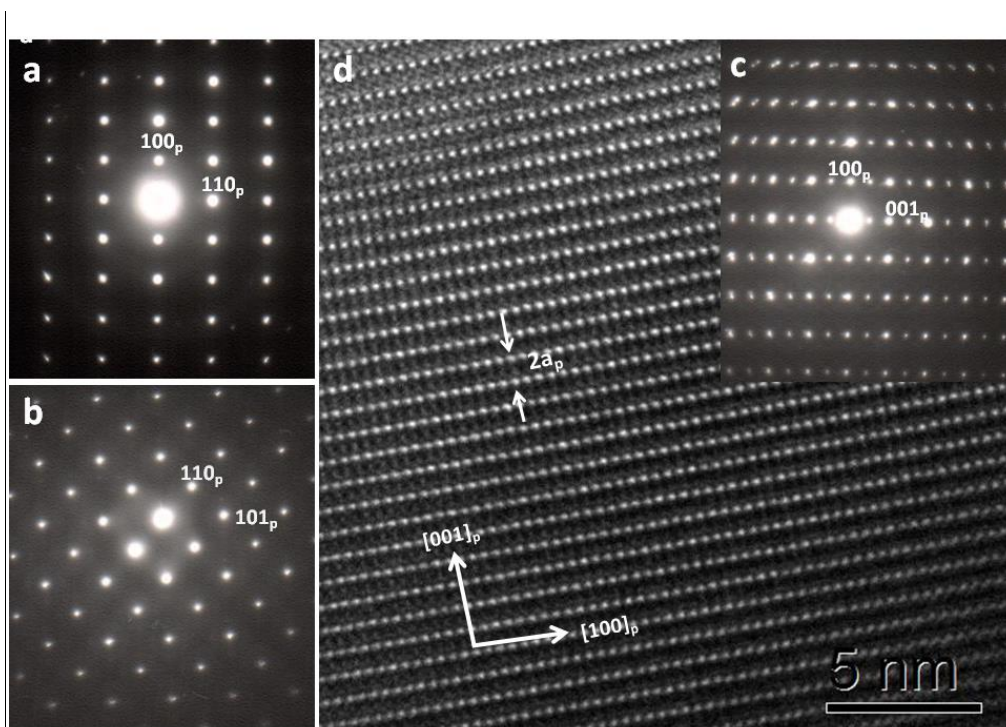


**Figura 4.5** Diagramas de SAED de  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5.42}$  a lo largo de los ejes de zona  $[-110]_p$  (a), y  $[100]_p$  (b). Imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona  $[-110]_p$  (c).

En la figura 4.6a-c se muestran diagramas de SAED a lo largo de diferentes ejes de zona del óxido de composición  $\text{GdBaCoFeO}_{5.15}$ . Observamos las reflexiones características de la perovskita y reflexiones extra a  $G_P \pm 1/2 (001)^*_p$  debidas al orden de los átomos de Gd y Ba. En la imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  (Figura 4.7d), las diferencias de contraste nos está indicando una periodicidad  $2a_p$  a lo largo de la dirección  $[001]_p$  debido al orden entre Gd y Ba. Se trata de una estructura de simetría tetragonal con celda unidad  $a_p \times a_p \times 2a_p$ .



No se observan ni reflexiones debidas a la inclinación de los octaedros ni al orden de las vacantes aniónicas, como era de esperar, ya que el contenido de oxígeno como se comentó anteriormente es  $\approx 5.15$ .



**Figura 4.6** Diagramas de SAED de un cristal del óxido  $\text{GdBaCoFeO}_{5.15}$  a lo largo de los ejes de zona  $[-110]_p$  (a),  $[-111]_p$  (b) y  $[010]_p$  (c). Imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona  $[010]_p$

### 4.3 Estabilidad térmica en aire

En el capítulo anterior se comprobó que los óxidos  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  sufren importantes variaciones del contenido en oxígeno con la temperatura: pierden oxígeno al ser calentados por encima de  $400^\circ\text{C}$  y recuperan oxígeno al enfriar. Estos procesos de reducción/oxidación tienen importantes implicaciones en la expansión/contracción térmica del material y por tanto en su funcionamiento como cátodos en pilas de combustible tipo SOFC.

En la figura 4.7a-c se muestran los termogramas en aire de diferentes óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con valores de  $x = 0.2, 0.6$  y  $1.0$ . Además de la pérdida de peso, en las gráficas se representa el contenido de oxígeno. Se observa un incremento de masa entre  $200$  y  $400^\circ\text{C}$  debido a procesos de oxidación como ocurría en el GBCO. Por encima de esta temperatura los tres compuestos comienzan a perder oxígeno, pero esta pérdida de oxígeno disminuye ligeramente con el aumento del contenido de Fe. El contenido de oxígeno final de los materiales no se modifica de manera significativa tras el ciclo de calentamiento-enfriamiento.

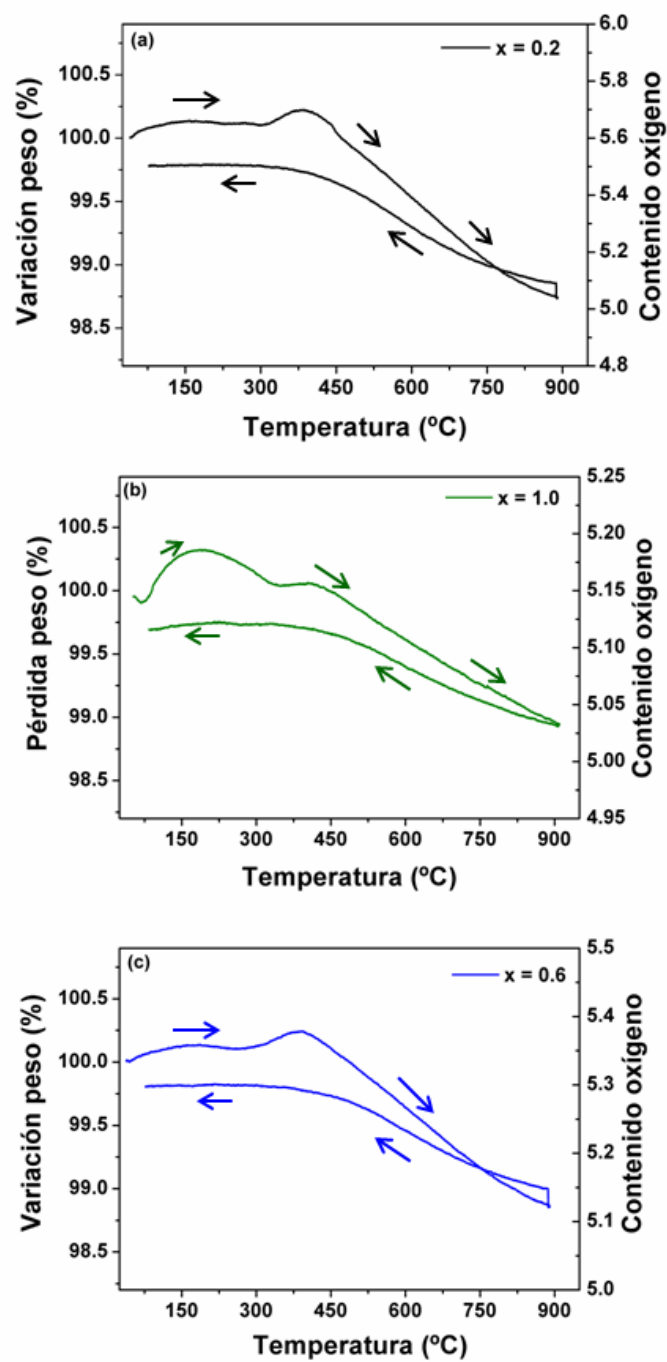


Figura 4.7 ATG en aire de diferentes óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ , con  $x = 0.2$  (a),  $x = 0.6$  (b) y  $x = 1.0$  (c).

#### 4.4 Caracterización eléctrica de los óxidos preparados en aire

##### *Medidas de conductividad total*

En la figura 4.8 se muestra la variación de la conductividad total en aire con la temperatura de algunos óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

Inicialmente la conductividad aumenta al aumentar la temperatura, alcanzando un valor máximo a la temperatura de transición, temperatura a la cual la conductividad comienza a disminuir. Este comportamiento es similar al que presentan  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  y otros sistemas de Co con estructura tipo perovskita [10]. La disminución de la conductividad con la temperatura se debe a la disminución en el contenido de oxígeno que se observa en los ATGs en aire (Figura 4.3).

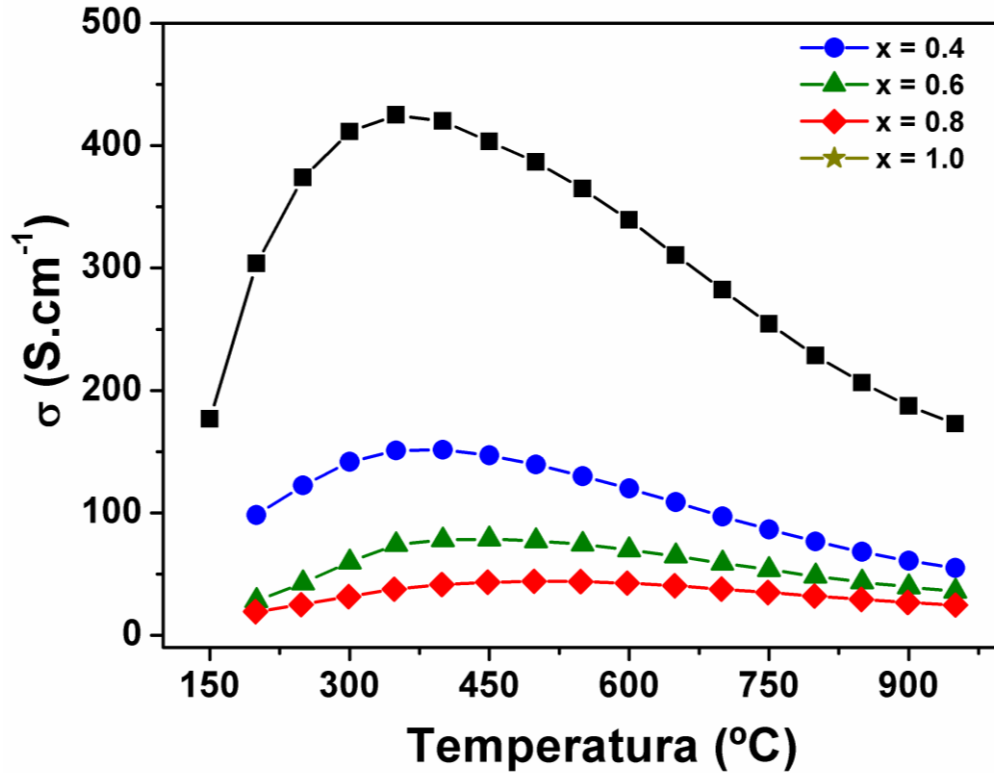


Figura 4.8 Conductividad total en función de la temperatura de diferentes óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

Con el fin de mantener la electroneutralidad, la reacción de defectos puede ser descrita empleando la notación de Kröger-Vin [11]:

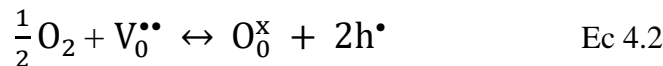
$$Ba'_Y = (1 - 2x)[Co_{Co}^\bullet] + x[V_O^{\bullet\bullet}] \quad \text{Ec 4.1}$$

Como nos muestra la ecuación anterior, durante el proceso de calentamiento, por cada vacante de oxígeno que se está formando, dos portadores de carga tipo p ( $[Co_{Co}^\bullet]$ ) son eliminados, manteniendo la electroneutralidad y provocando una disminución en la conductividad electrónica. Además, la formación de vacantes aniónicas puede provocar una modificación en el enlace O-(Co,Fe)-O que afecte a la localización de los portadores de carga y origine disminución de la conductividad [12].

Este tipo de comportamiento está de acuerdo con algunos resultados reportados previamente en la literatura en sistemas similares como  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$  e  $\text{Y}$ ) [13] [14],  $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  [15] y  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [16][17][18].

La temperatura donde comienza a disminuir los valores de conductividad electrónica aumenta a medida que aumenta el contenido de Fe en los óxidos, pasando de obtener un valor máximo en la conductividad aproximado de 452.83 (S/cm) a 350 °C para un contenido en Fe correspondiente a  $x = 0.2$ , a un valor de 133.52 (S/cm) a 400 °C para  $x = 0.6$  y de 38.43 (S/cm) a 500 °C para  $x = 1.0$ .

Para poder relacionar la disminución de la conductividad electrónica al aumentar la temperatura con la eliminación de portadores de carga tipo p, realizamos las medidas de conductividad total bajo diferentes atmósferas ( $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ ). Los resultados del óxido de composición correspondiente a  $x = 1.0$  se muestran en la figura 4.9. Se observa que los valores de conductividad más elevados se obtienen cuando las medidas se realizan en  $\text{O}_2$ . Un comportamiento idéntico se observa en el resto de compuestos. Esto nos indica que todos estos materiales son conductores tipo p y que por tanto la conductividad se produce por el movimiento de huecos ( $h^\bullet$ ) siguiendo la siguiente ecuación:





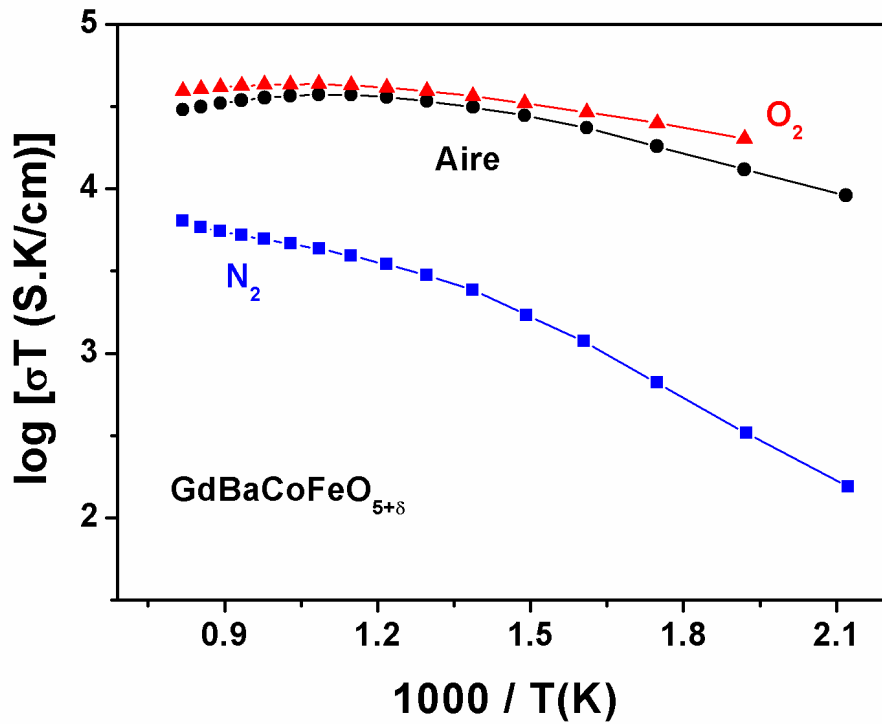


Figura 4.9 Conductividad total en función de la temperatura y bajo diferentes atmósferas del  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$ .

La variación de la conductividad con la temperatura sigue un comportamiento tipo Arrhenius. La representación de los valores experimentales de  $\log \sigma T$  vs  $1000/T$  consiste en una línea recta de cuya pendiente se puede calcular la energía total de activación del proceso, según la siguiente ecuación:

$$\log \sigma T = C - \frac{E_a}{KT} \quad \text{Ec 4.3}$$

donde  $C$  es una constante que está relacionada con la concentración de portadores de carga,  $E_a$  es la energía de activación, y  $k$  es la constante de Boltzmann.

Si observamos la figura 4.10, la variación de la conductividad con la temperatura es lineal antes y después de la temperatura de transición del comportamiento.

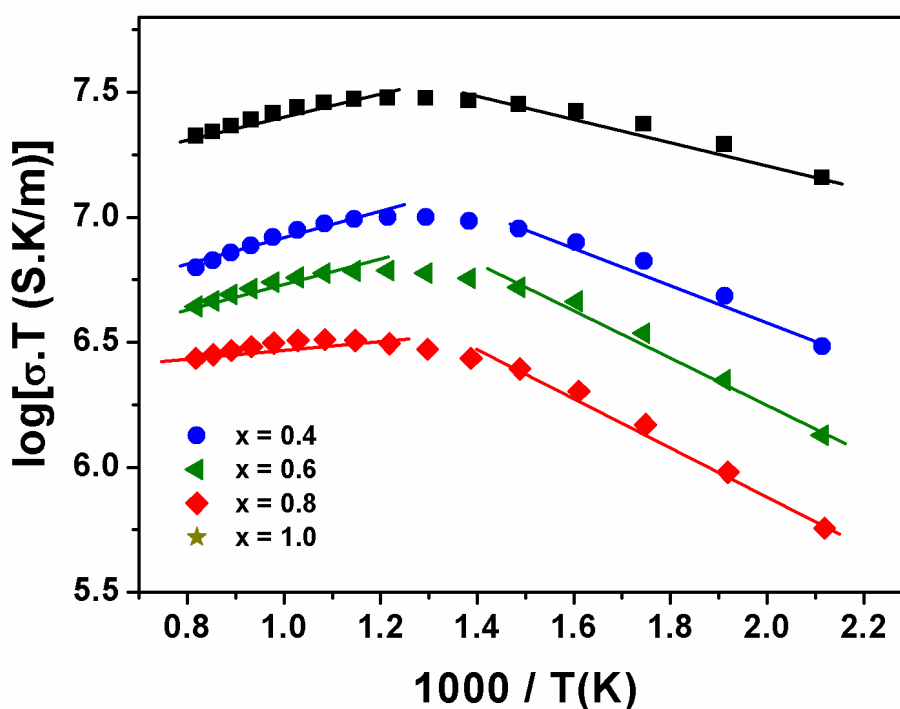


Figura 4.10 Conductividad total en función de la temperatura de diferentes óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$

Las energías de activación calculadas varían desde 0.04 a 0.11 eV (tabla 4.3), dependiendo de la composición de los óxidos. Estos valores son típicos de portadores de carga electrónicos.

Tabla 4.3 Valores de energías de activación ( $E_a$ ) de la variación de la conductividad electrónica con la temperatura de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

Composición	Rango de T (°C)	$E_a$ (eV)
$x = 0.4$	200-350	0.04
$x = 0.6$	200-400	0.07
$x = 0.8$	200-450	0.10
$x = 1$	200-450	0.11

Se ha reportado que en este tipo de conductores mixtos la conductividad se produce mediante un mecanismo por saltos (denominado mecanismo tipo *hopping*) donde el movimiento de cargas tiende a seguir trayectorias que impliquen salvar barreras de

menor energía [19]. En el sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  se sugiere, a partir de medidas del coeficiente Seebeck, que los sitios del Fe son energéticamente más favorables que los sitios del Co, por lo que a bajas concentraciones de Fe estos sitios actuarán como trampas, donde quedaran retenidos los portadores de carga provocando una disminución en la conductividad. En nuestro caso, la conductividad a cada una de las temperaturas medidas disminuye con el aumento del contenido en Fe debido probablemente a una disminución en el contenido de oxígeno, lo que provoca tanto una disminución de portadores de carga como una modificación en el enlace  $\text{O}-(\text{Co,Fe})-\text{O}$  y a la localización de los portadores de carga en los sitios del Fe energéticamente más favorables.

#### 4.5 Caracterización electroquímica de los óxidos preparados en aire

##### 4.5.1 Estabilidad química electrodo-electrolito

Los materiales de cátodo deben ser químicamente estables y por tanto no reaccionar con el electrolito. Se realizaron estudios de estabilidad química entre el electrodo (los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ) y el electrolito (CGO), que consistieron en tratar a 900 °C durante 12 horas una mezcla al 50% en peso de ambos compuestos. También se realizaron pruebas de estabilidad simulando las posibles condiciones de trabajo de las SOFC que consistieron en tratar las mezclas a 650 °C durante 5 días. En ambos casos los resultados indican que no hay reacción alguna entre el electrolito y los materiales utilizados como electrodos, como se puede ver en los diagramas de difracción de rayos X de la figura 4.11, donde se muestran los resultados del  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$  a modo de ejemplo: en el diagrama de la mezcla de compuestos no aparecen nuevos máximos de difracción asociados a una fase producto de reacción entre este material y el CGO utilizado como electrolito, lo que coincide con lo reportado en la literatura [16]. Los parámetros de celda de los óxidos  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$  refinados a partir de los datos de difracción de rayos X de la figura 4.11 se muestran en la tabla 4.4. Se observa que se mantienen prácticamente constantes antes y después de los tratamientos térmicos con CGO, lo que también nos indica que no se ha producido reacción alguna con el electrolito.

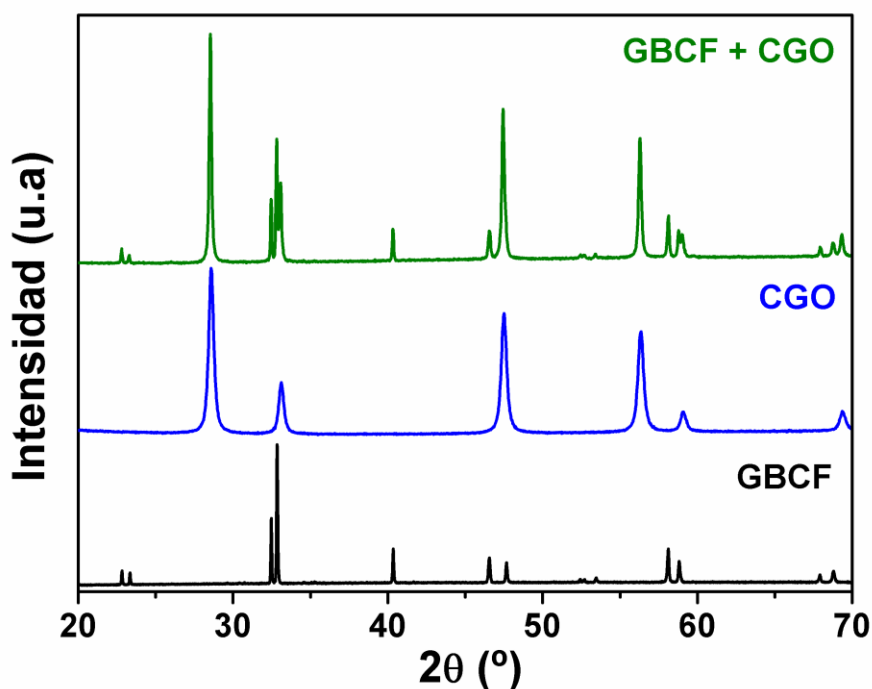


Figura 4.11 Diagramas de difracción de rayos X de  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$ , CGO y  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta} + \text{CGO}$  tras un tratamiento a 900 °C durante 3 horas.

Tabla 4.4 Parámetros de red refinados de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  antes y después de las pruebas de estabilidad y compatibilidad.

X	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0.6	3.8958 (1)	3.8958 (1)	7.5954 (2)
0.6 + CGO 900 °C 12 hrs	3.8942 (1)	3.8942 (1)	7.6007 (2)
0.6 + CGO 650 °C 5 días	3.8952 (1)	3.8952 (1)	7.6005 (3)
1.0	3.9013 (1)	3.9013 (1)	7.6350 (2)
1.0 + CGO 900 °C 12 hrs	3.9005 (1)	3.9005 (1)	7.6393 (3)
1.0 + CGO 650 °C 5 días	3.8990 (3)	3.8990 (3)	7.6392 (7)

Para realizar un estudio más completo de la estabilidad del material simulando las condiciones de trabajo es necesario conocer la estabilidad a largo plazo en presencia de  $\text{CO}_2$ . Para ello, los óxidos donde no hay mezcla de fases se calentaron a 650 °C durante 24 horas pasando un flujo de  $\text{CO}_2$  (100%). La estabilidad se evaluó mediante difracción de rayos X. En la figura 4.12 se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes al  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$  se observa como no se produce degradación del material.

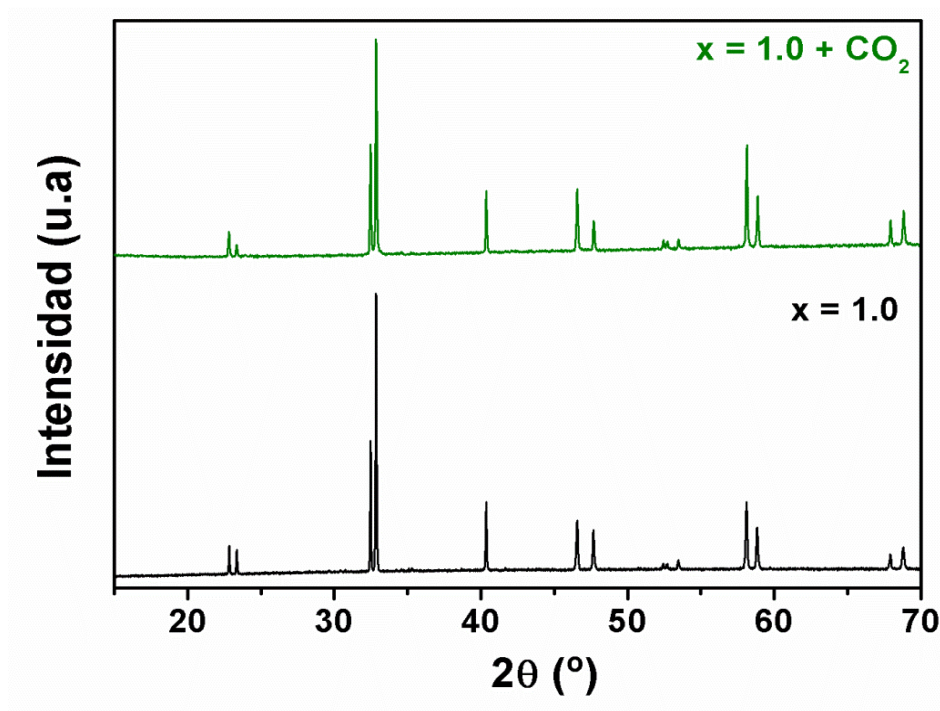


Figura 4.12 Diagramas de difracción de rayos X al óxido  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$  antes y después del tratamiento en  $\text{CO}_2$  durante 24 horas a 650 °C.

Este comportamiento es muy interesante ya que muchos otros materiales propuestos como cátodos que contienen elementos alcalinotérreos tienen una baja tolerancia al  $\text{CO}_2$ , especialmente los que contienen Ba, descomponiéndose en carbonatos [20][21]. Esto provoca la necesidad de eliminar el  $\text{CO}_2$  presente en el aire antes de que llegue al cátodo, reduciendo la viabilidad y flexibilidad de la pila de combustible.

#### 4.5.2 Coeficientes de expansión térmica

Los TEC de los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  sintetizados al aire (excepto para valores de  $x \leq 0.4$ , que se forman dos fases) han sido determinados mediante estudios de difracción de rayos X a diferentes temperaturas desde 25 °C a 900 °C con incrementos de 50 °C. En la figura 4.13 se muestran los diagramas de difracción de rayos X a diferentes temperaturas del óxido de composición correspondiente a  $x = 1.0$  a modo de ejemplo. Todos los óxidos presentan diagramas de difracción similares, estos diagramas no muestran variaciones de la estructura cristalina con la temperatura.

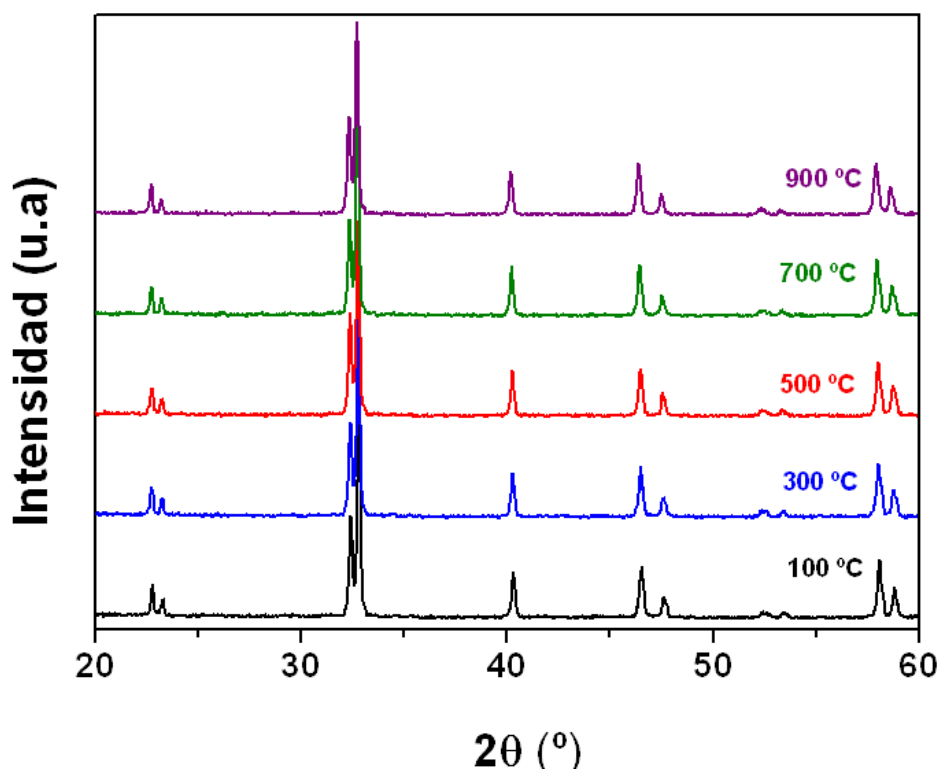


Figura 4.13 Diagramas de difracción de rayos X en función de la temperatura del  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$ .

En la figura 4.14 se representa la variación del volumen de la celda unidad con la temperatura y se indican los valores de TEC calculados de los óxidos  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con  $x = 0.6$  y  $1.0$ . Se observa una variación del volumen prácticamente lineal y un valor de TEC ligeramente inferior del óxido con mayor contenido en Fe.

La importancia de este parámetro es elevada y el objetivo, como ya hemos comentado anteriormente, es disminuir su valor hasta valores próximos a los que presenta el electrolito CGO ( $12.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) [22]. En este contexto comprobamos en el capítulo anterior como el TEC para el GBCO difiere bastante del TEC del electrolito. La disminución de los TEC según aumenta la sustitución de Co por Fe puede deberse a la reducción de  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$ , lo que disminuye las variaciones del contenido en oxígeno con la temperatura puesto que el  $\text{Co}^{2+}$  es más estable.

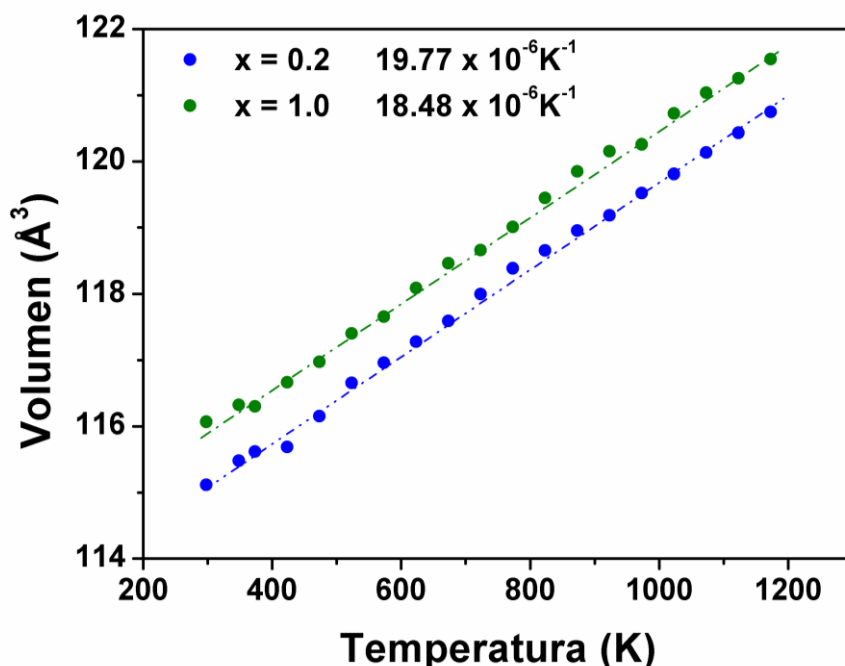


Figura 4.14 Variación del volumen de la celda unidad con la temperatura de los óxidos  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con  $x=0.6$  y  $1.0$

#### 4.5.3 Medidas de Impedancia Compleja

En la figura 4.15 se muestran los espectros de impedancia a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  de celdas simétricas utilizando como electrodos óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con diferente composición. Los espectros han sido trasladados al origen con el fin de realizar una mejor comparación. Se observa un ligero aumento de la resistencia de polarización a medida que aumenta el contenido en Fe.

En la figura 4.16 se muestra la variación de la resistencia de polarización (ASR) con la temperatura, determinada a partir de los diagramas de impedancia compleja correspondientes, de celdas simétricas preparadas con óxidos de diferentes composiciones como electrodos. El intervalo de temperaturas de medida es de  $500$  a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La Tabla 4.5 recoge los datos de ASR a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En todos los casos los valores obtenidos son ligeramente inferiores al valor obtenido en el GBCO-Aire e inferiores a  $0.15\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ , valor óptimo sugerido por Steele [23]. El aumento de los valores de ASR al aumentar el contenido en Fe es poco significativo. Por tanto, podemos considerar que esta serie de materiales puede operar como cátodos en pilas de combustible tipo SOFC a temperaturas de trabajo comprendidas entre  $500$  y  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [24]. Los valores de  $E_a$ , determinados de la pendiente de la recta de variación de ASR con la temperatura, disminuyen con el aumento del contenido en Fe. Esta  $E_a$  se ha relacionado con la

capacidad catalítica del material en el proceso de reducción del oxígeno [25]. En este sentido, las propiedades catalíticas de estos óxidos mejoran con el contenido en Fe de los mismos.

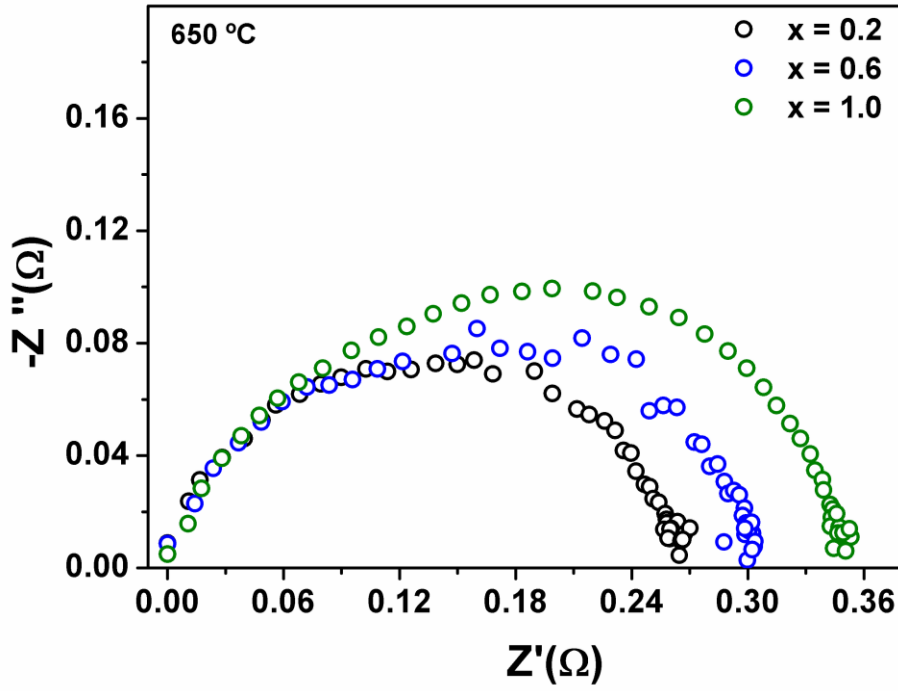


Figura 4.15 Espectros de impedancia compleja medidos en aire a 600 °C de celdas simétricas con diferentes electrolitos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

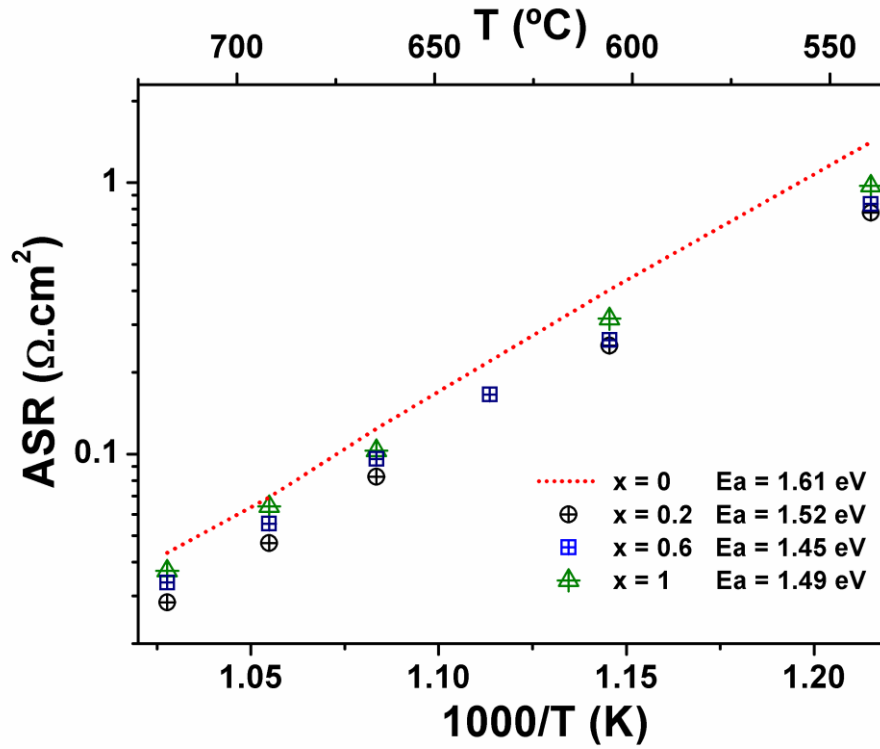


Figura 4.16 Representación Arrhenius de los valores de ASR medidos en aire de celdas simétricas  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}/\text{CGO}/\text{CGO}/\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  en el intervalo de temperaturas entre 500-700 °C.



Tabla 4.5 Valores de ASR de celdas simétricas con electrodos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  a 650 °C

Muestra	ASR ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
GBCO-Aire	0.120
$\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}$	0.082
$\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$	0.096
$\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$	0.103

Los espectros de impedancia se pueden ajustar a un modelo circuital utilizando el software Zview [26]. En el rango de temperaturas entre 550 y 650 °C el modelo circuital utilizado se indica en las figura 4.17 y 4.18, consiste en una inductancia,  $L$ , asociada a los cables de la celda electroquímica y del equipo, una resistencia óhmica en serie asociada a la resistencia total (bulk + intergrano) del electrolito ( $R_s$ ), y dos elementos en serie con componentes  $RQ$  en paralelo asociados a los procesos del electrodo. Los elementos  $(RQ)_{HF}$  y  $(RQ)_{LF}$  representan los procesos de alta y baja frecuencia, respectivamente. El proceso de alta frecuencia está relacionado con la transferencia de carga (conductividad de aniones óxido) en la interfase electrodo/electrolito y el proceso de baja frecuencia con el proceso de reducción de  $\text{O}_2$  en la superficie del electrodo y difusión de los aniones óxido en el electrodo [27][28].

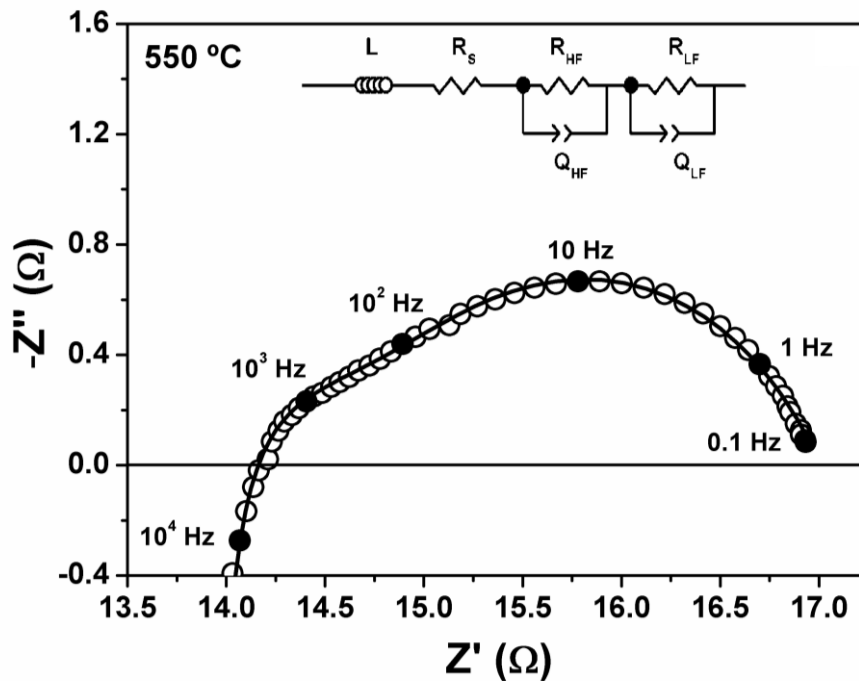
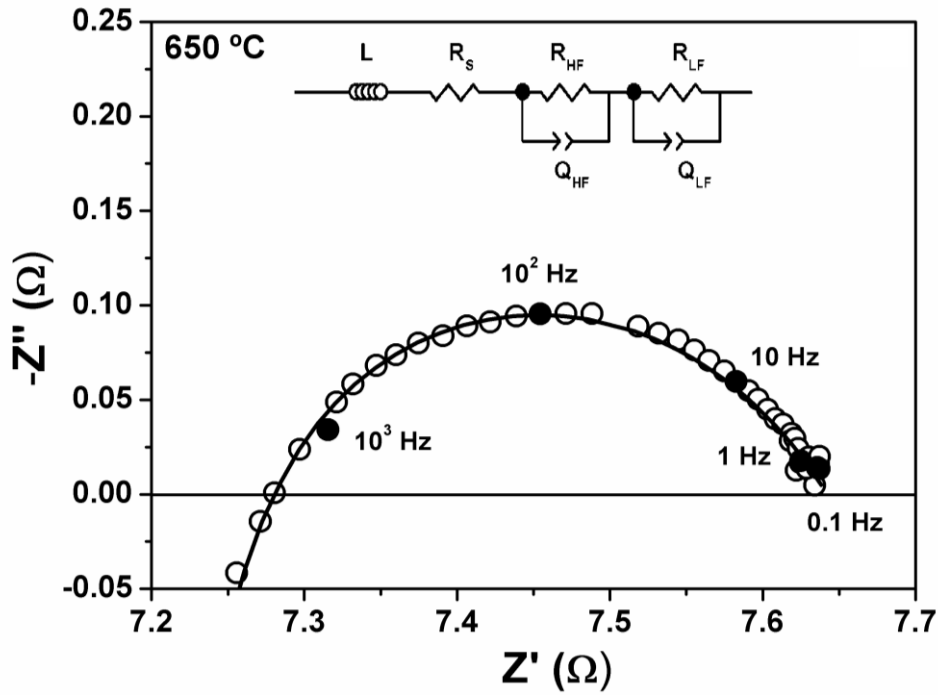


Figura 4.17 Espectros de impedancia en aire a 550 °C de una celda simétrica utilizando  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$  como electrodo. La línea sólida es el ajuste usando el circuito equivalente indicado.



**Figura 4.18** Espectros de impedancia en aire a 650 °C de una celda simétrica utilizando  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$  como electrodo. La línea sólida es el ajuste usando el circuito equivalente indicado.

Se han comparado los valores de las resistencias en serie ( $R_s$ ) correspondientes a las resistencias del electrolito utilizado en las celdas simétricas a diferentes temperaturas con los valores de la resistencia óhmica determinada de los diagramas de impedancia a esas mismas temperaturas. En la Figura. 4.19 se representan dichos valores para el caso de celdas con electrodos de composición correspondiente a valores de  $x = 0.2$ , 0.6 y 1. Los valores de resistencia están normalizados considerando los factores geométricos de las celdas. No se han encontrado diferencias significativas, lo que nos indica que no se ha producido reacción alguna entre el electrolito y el material usado en el electrodo y que las pastillas utilizadas como electrolito en las celdas tienen una densidad similar a las utilizadas para caracterizarlo.

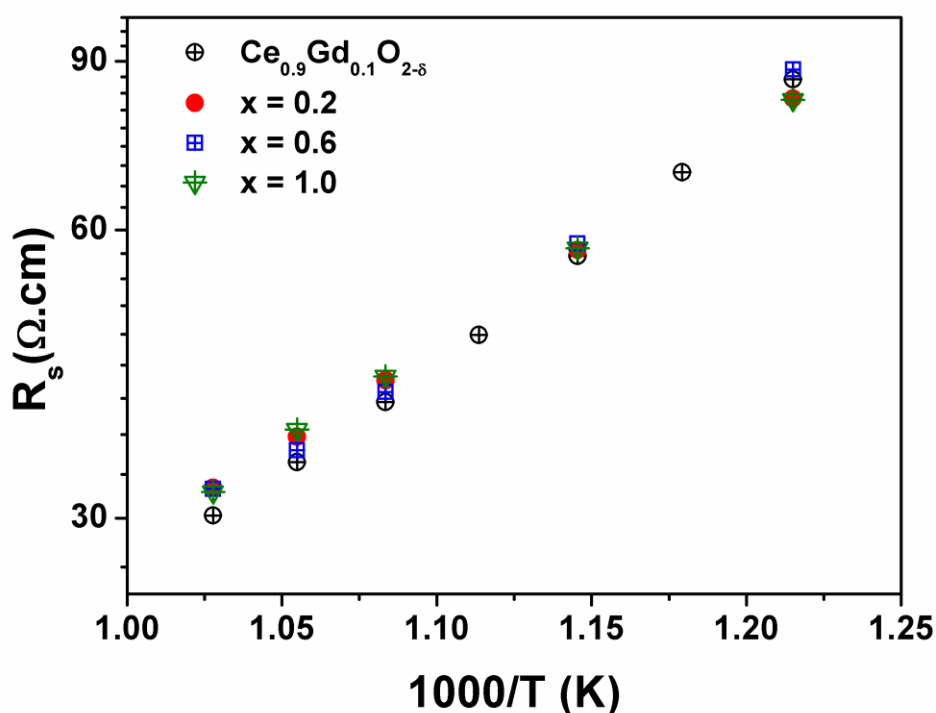


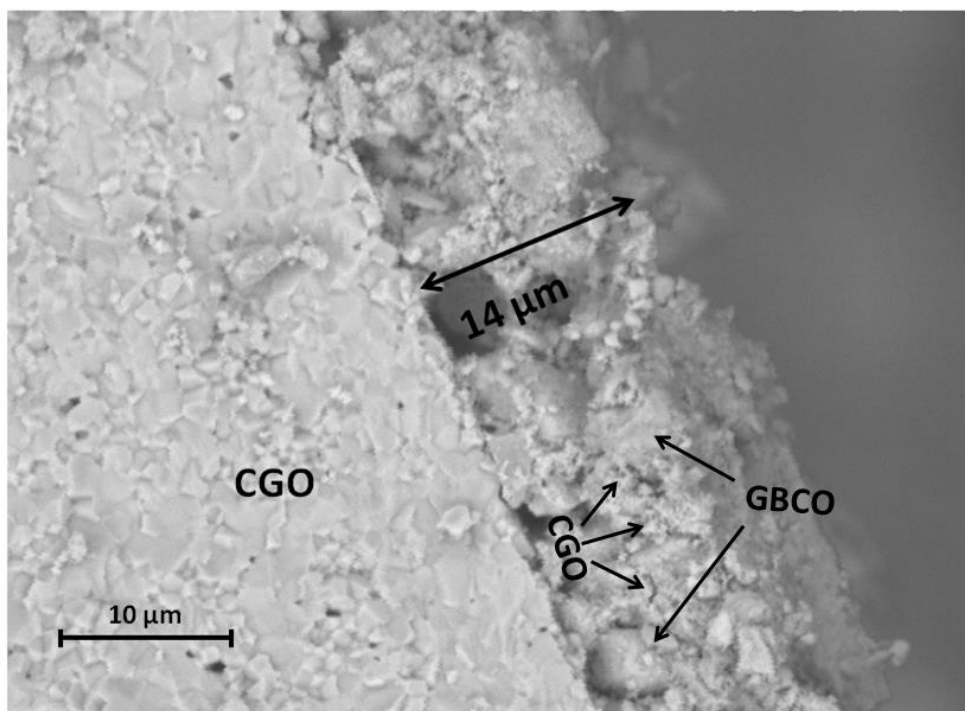
Figura 4.19 Variación de la resistencia en serie ( $R_s$ ) con la temperatura de celdas simétricas utilizando diferentes óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  como electrodos y resistencia total del CGO.

#### 4.5.4 Caracterización Microestructural

En la figura 4.20 se muestran, a modo de ejemplo, dos imágenes de SEM de la sección transversal de la celda simétrica  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}:\text{CGO}/\text{CGO}/\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}:\text{CGO}$  tras la medida de resistencia de polarización. En las imágenes de SEM se observan las diferentes capas electrodo/electrolito. El análisis EDS-SEM confirmó que no se produjo formación de fases secundarias en la interfase electrodo/electrolito. También se observa en la imágenes una buena adherencia en la interfase electrodo/electrolito y un espesor medio en todas las muestras estudiadas de aproximadamente  $15\ \mu\text{m}$ .

Se observan dos tipos de partículas con morfología diferente, unas de mayor tamaño correspondientes al material en estudio y partículas de tamaño mucho más pequeño correspondiente al CGO rodeando a las partículas de material de mayor tamaño.

En todas las celdas simétricas estudiadas utilizando diferentes óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  como electrodos se han observado morfologías similares de los componentes mediante SEM.



**Figura 4.20** Imagen de SEM de la interfase electrolito- electrodo-Ag de un corte transversal de una celda simétrica  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta};\text{CGO} / \text{CGO} / \text{GdBaCoFeO}_{5+\delta};\text{CGO}$ .

Para estudiar la influencia de las condiciones de síntesis tanto en la estructura cristalina como en las propiedades físicas de estos materiales, y al igual que se hizo en el caso del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , se realizó la síntesis de los materiales en atmósfera de argón.

## 4.6 Caracterización estructural de óxidos preparados en argón

### 4.6.1 Difracción de rayos X en polvo (XRD)

En la figura 4.21 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de tres óxidos del sistema preparados en argón. En los tres diagramas se observan reflexiones asociadas a la estructura de la perovskita cúbica, indicadas con una “p”, y reflexiones adicionales debidas a la disminución de la simetría y/u orden de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ . Como en el caso de los óxidos preparados en aire, en composiciones correspondientes a  $x \geq 1.2$  comienza la aparición de una segunda fase que se identificó como  $\text{GdFeO}_3$ .

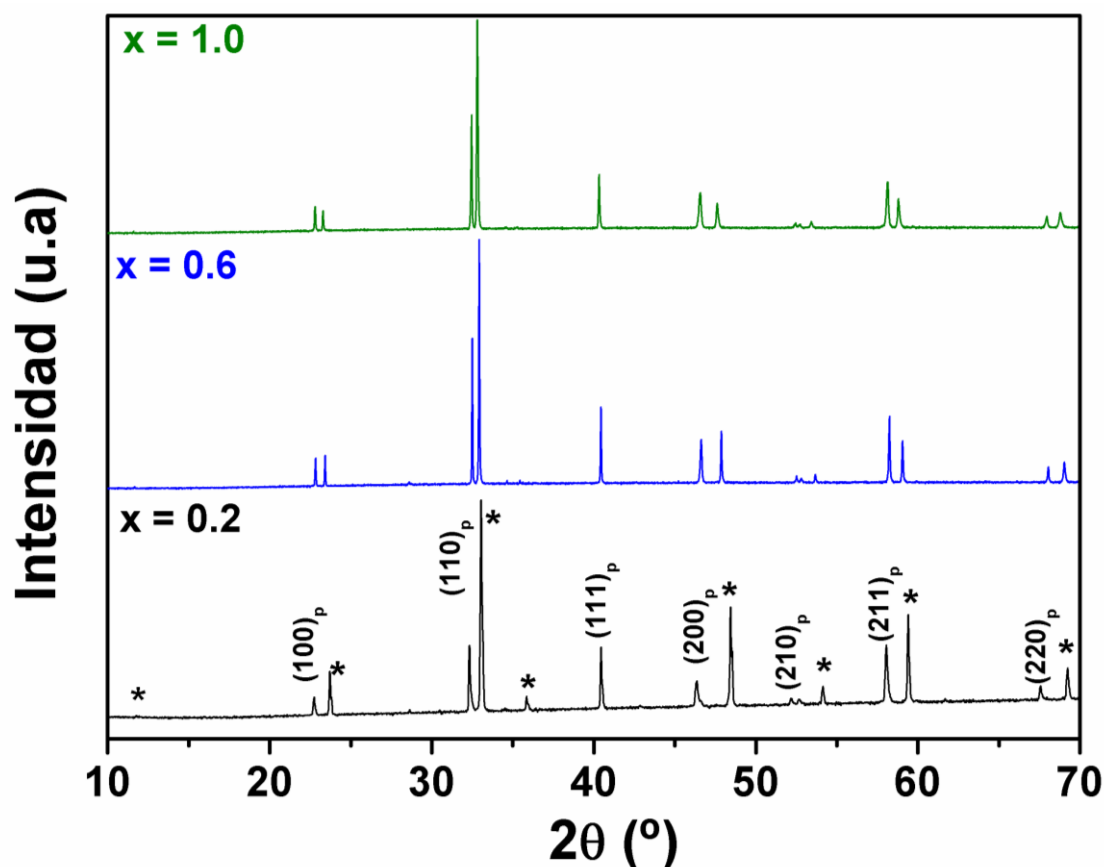


Figura 4.21 Diagramas de difracción de rayos X de los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  obtenidos en argón con valores de  $x = 0.2$ ,  $0.6$  y  $1.0$ .

En este caso, en que los óxidos se han sintetizado en una corriente de argón, todos los diagramas de difracción de rayos X se pueden indexar en base a una celda unidad tetragonal ( $a_p \times a_p \times 2a_p$ ). En todos los casos se obtienen fases únicas, a diferencia de lo que ocurre para las muestras preparadas en aire con altos valores en Co, en las que se obtienen dos fases con diferente contenido en oxígeno.

En la tabla 4.6 se resumen los parámetros reticulares, simetría y volumen de la celda unidad de la estructura cristalina de las fases sintetizadas en argón. No se observa una clara tendencia en la variación de los parámetros reticulares con el aumento en el contenido de Fe de los materiales.

**Tabla 4.6 Simetría y parámetros de celda unidad de los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  preparado en argón.**

Composición	Simetría	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
<b><math>\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}</math></b>	Tetragonal	3.9227(1)	3.9227(1)	7.5223(2)	115.751(6)
<b><math>\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}</math></b>	Tetragonal	3.8952(1)	3.8952(1)	7.5974(1)	115.275(3)
<b><math>\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}</math></b>	Tetragonal	3.8994(1)	3.8994(1)	7.6328(2)	116.061(4)

#### 4.6.2 Determinación del contenido en oxígeno

En la figura 4.22 se muestran los ATG de tres de los óxidos sintetizados. Se observa que a medida que aumenta el contenido en Fe, la pérdida de peso, que está relacionada con el contenido en oxígeno, disminuye. En la Tabla 4.11 se resumen los contenidos en oxígeno de los tres óxidos, determinados a partir de los correspondientes ATG. La sustitución de Co por Fe, como en las fases preparadas al aire, provoca un aumento en la concentración de vacantes aniónicas. Mediante el empleo de espectroscopia EELS, hemos determinado el estado de oxidación del Fe para cada uno de los óxidos. A diferencia de los óxidos preparados al aire, en los que el estado de oxidación medio del Fe es aproximadamente 3+, en los óxidos preparados en Ar se observa una ligera disminución del estado de oxidación medio del Fe a medida que aumenta el contenido de éste en el compuesto. A partir del contenido de oxígeno y el estado de oxidación del Fe, se determina el estado de oxidación del Co. En la tabla 4.7 se resume el contenido de oxígeno y los estados de oxidación del Fe y Co para cada uno de los óxidos. El estado de oxidación medio del Co disminuye a medida que aumenta el contenido de Fe en los compuestos, como ocurre en los óxidos preparados en aire.

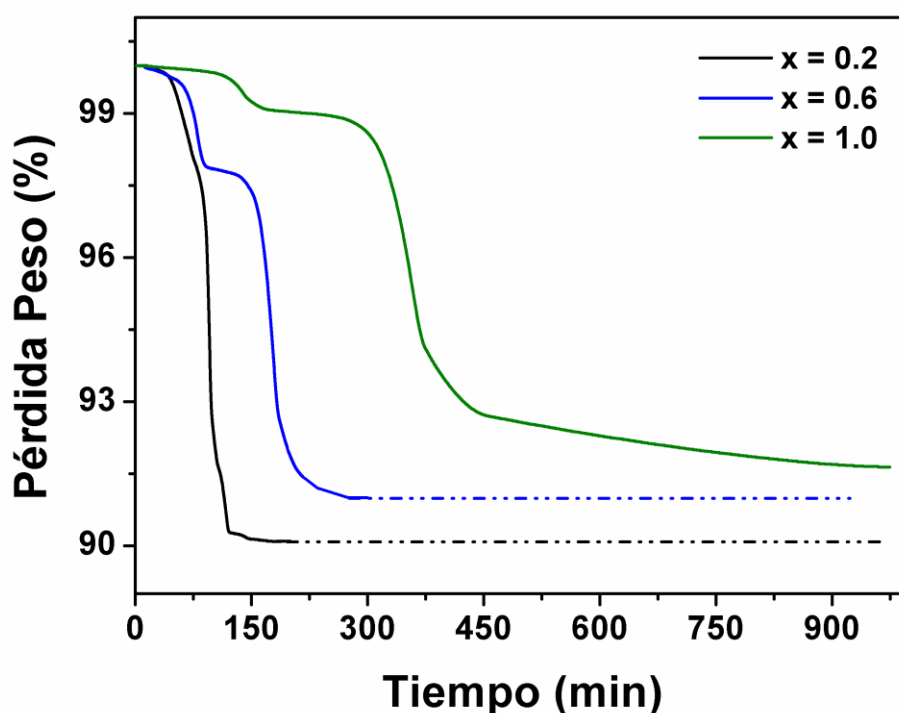


Figura 4.22 Curvas de reducción en  $\text{H}_2/\text{N}_2$  a  $950^\circ\text{C}$  de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con valores de  $x=0.2$ ,  $0.6$  y  $1.0$

Tabla 4.7 Valor de  $\delta$  de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ . Estados de oxidación del Fe determinados mediante espectroscopia EELS y estado de oxidación del Co deducido.

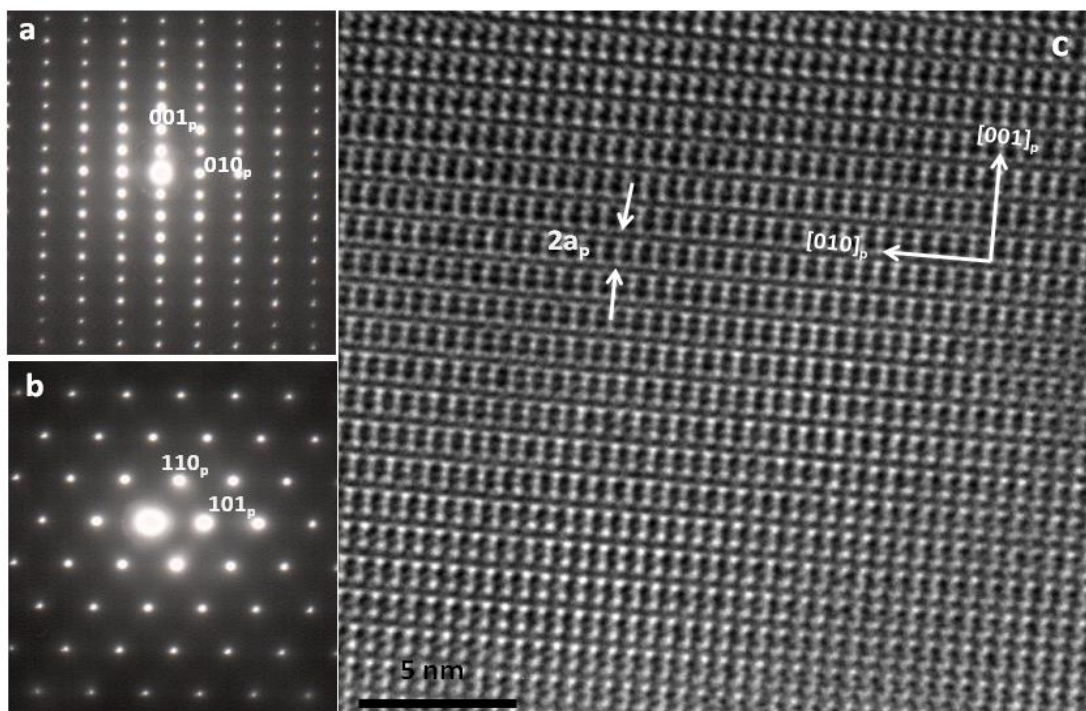
Composición	$\delta$	Estados de oxidación (EELS)
$x = 0.2$	0.52	$\text{Co}^{3.04+}\text{Fe}^{2.81+}$
$x = 0.6$	0.25	$\text{Co}^{2.76+}\text{Fe}^{2.71+}$
$x = 1.0$	0.04	$\text{Co}^{2.39+}\text{Fe}^{2.69+}$

#### 4.6.3 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Al menos 50 cristales de todos los compuestos se analizaron mediante XEDS y presentaban una relación atómica de los metales de acuerdo con la composición nominal del óxido.

En la figura 4.23a-b se muestran dos diagramas de SAED a lo largo de diferentes ejes de zona de un cristal de  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{5.52}$  sintetizado en atmósfera de argón. Además de las reflexiones características de la perovskita se observan reflexiones extra a

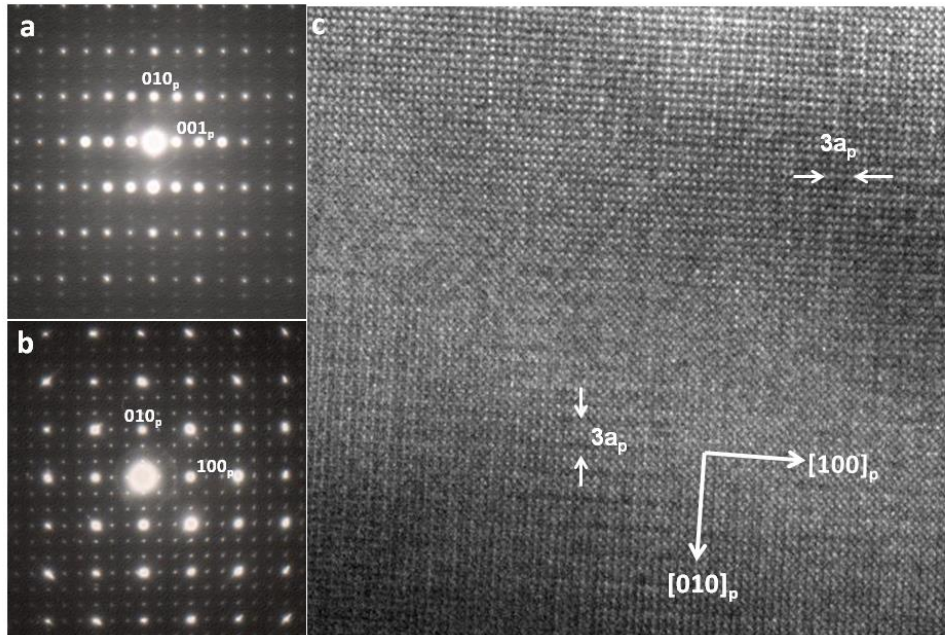
$G_p \pm 1/2(001)_p^*$  en el eje de zona  $[100]_p$  indicativas del orden laminar entre el Gd y Ba a lo largo del eje c. En la imagen de HRTEM (Figura 4.23c) las diferencias de contraste indican una periodicidad  $2a_p$  a lo largo de la dirección  $[001]_p$ , confirmando así el orden laminar de los cationes A. La celda unidad deducida es  $a_p \times a_p \times 2a_p$ . Todos los cristales observados de esta fase presentan los mismos diagramas de difracción, confirmando la formación de una única fase, a diferencia de lo que ocurre cuando el compuesto se sintetiza al aire, que se obtienen dos fases con contenidos en oxígeno diferentes.



**Figura 4.23** Diagramas de SAED de un cristal de  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{5.52}$  preparado en argón a lo largo de los ejes de zona  $[100]_p$  (a) y  $[-111]_p$  (b). Imagen de HRTEM de un cristal de  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{5.52}$  a lo largo del eje de zona  $[100]_p$  (c).

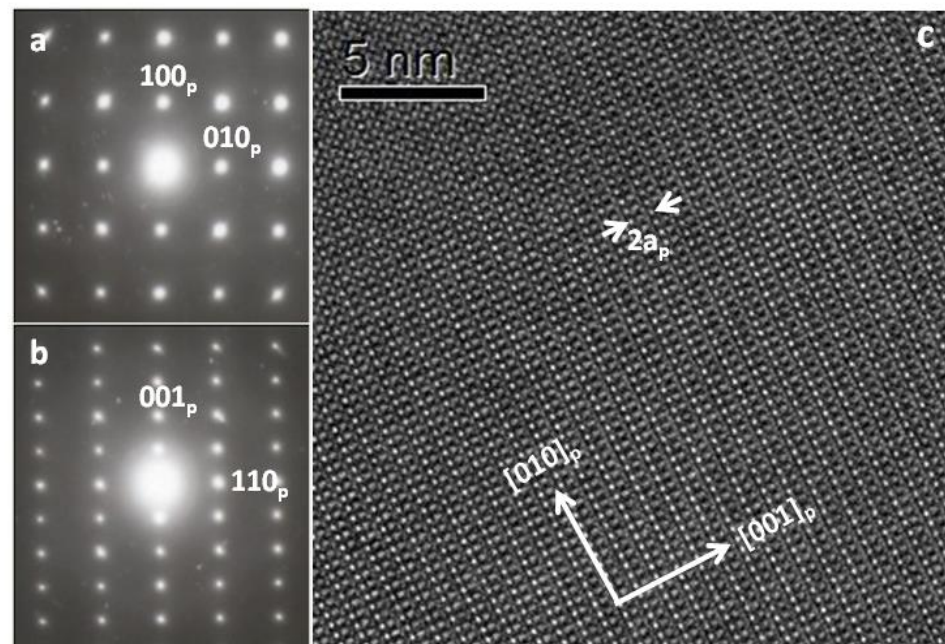
Los diagramas de SAED de un cristal de  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5.25}$  de dos ejes de zona diferentes se muestran en la figura 4.24. Se observan reflexiones en  $G_p \pm 1/2(001)_p^*$  asociados al orden entre el Ba y el Gd a lo largo de la dirección  $[001]_p$  y reflexiones adicionales en  $G_p \pm 1/3(010)_p^*$  característica de una modulación de la estructura cristalina a lo largo de la dirección  $[010]_p$  y  $[100]_p$  (Figura 4.24b). Al igual que la fase preparada en aire, se trata de una celda de dimensiones  $a_p \times 3a_p \times 2a_p$  con los cristales formando dominios de orientación perpendicular de la celda unidad, como se deduce de la imagen de HRTEM (Figura 4.24c). El contenido en oxígeno de este compuesto (Tabla 4.11) es próximo al ideal para obtener la superestructura de orden 3 debido al orden de las vacantes aniónicas en los planos  $(\text{GdO})_x$ .





**Figura 4.24** Diagramas de SAED de un cristal de  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5.25}$  a lo largo de los ejes de zona  $[010]_p$  (a) y  $[100]_p$  (b). Imagen de HRTEM de un cristal de  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5.25}$  a lo largo del eje de zona  $[001]_p$  (c)

En la figura 4.25a-b se muestran los diagramas de SAED de un cristal de composición  $\text{GdBaCoFeO}_{5.04}$  a lo largo de dos ejes de zona diferentes. Se observan las reflexiones características de la perovskita y reflexiones extra a  $G_p \pm 1/2(001)_p^*$  asociadas al orden entre el Gd y Ba a lo largo del eje c. En la imagen de HRTEM (Figura 4.25c) las diferencias de contraste indican una periodicidad  $2a_p$  a lo largo de la dirección  $[001]_p$  debido al orden entre el Gd y el Ba. La celda unidad deducida es  $a_p \times a_p \times 2a_p$ .



**Figura 4.25** Diagramas de SAED de un cristal de  $\text{GdBaCoFeO}_{5.04}$  a lo largo de los ejes de zona  $[001]_p$  (a) y  $[-110]_p$  (b). Imagen de HRTEM de un cristal de  $\text{GdBaCoFeO}_{5.04}$  a lo largo del eje de zona  $[100]_p$  (c).

### 4.7 Estabilidad térmica en aire

En la figura 4.26a-c se muestran las curvas del ATG en aire de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$  con valores de  $x = 0.2, 0.6$  y  $1.0$  preparados en corriente de argón. Estos análisis permiten evaluar la estabilidad en aire de los compuestos en función de la temperatura. Se observa un comportamiento similar al de los óxidos preparados en aire: no se produce prácticamente variación en el contenido de oxígeno en los diferentes ciclos de calentamiento y enfriamiento.

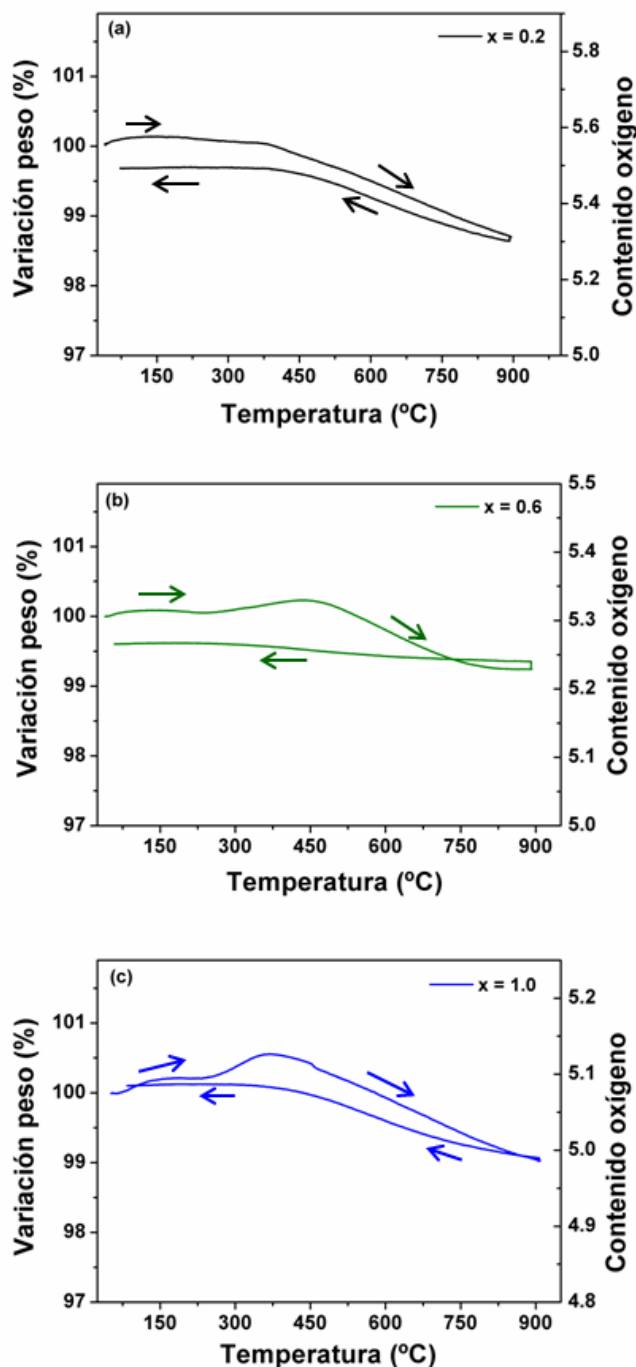


Figura 4.26 ATG en aire de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  preparados en argón con valores de  $x = 0.2$  (a),  $x = 0.6$  (b) y  $x = 1.0$  (c).

## 4.8 Caracterización eléctrica de óxidos preparados en argón

### *Medidas de conductividad total*

El comportamiento de la conductividad frente a la temperatura en aire de los óxidos sintetizados en argón es similar al de los óxidos preparados en aire. En la figura 4.27 se representan los valores de conductividad a diferentes temperaturas de los óxidos de composición correspondiente a  $x = 0.6$  y  $1.0$  preparados en argón y al aire. Las fases sintetizadas en argón presentan valores de conductividad ligeramente inferiores a las correspondientes preparadas al aire, lo que puede deberse al menor contenido de oxígeno y por tanto una mayor concentración de vacantes y una concentración menor de portadores de carga tipo p. A medida que aumenta el contenido en Fe, la diferencia en el contenido de oxígeno de los óxidos preparados en diferentes condiciones es menor, lo que provoca que la diferencia encontrada en los valores de conductividad sea menor.

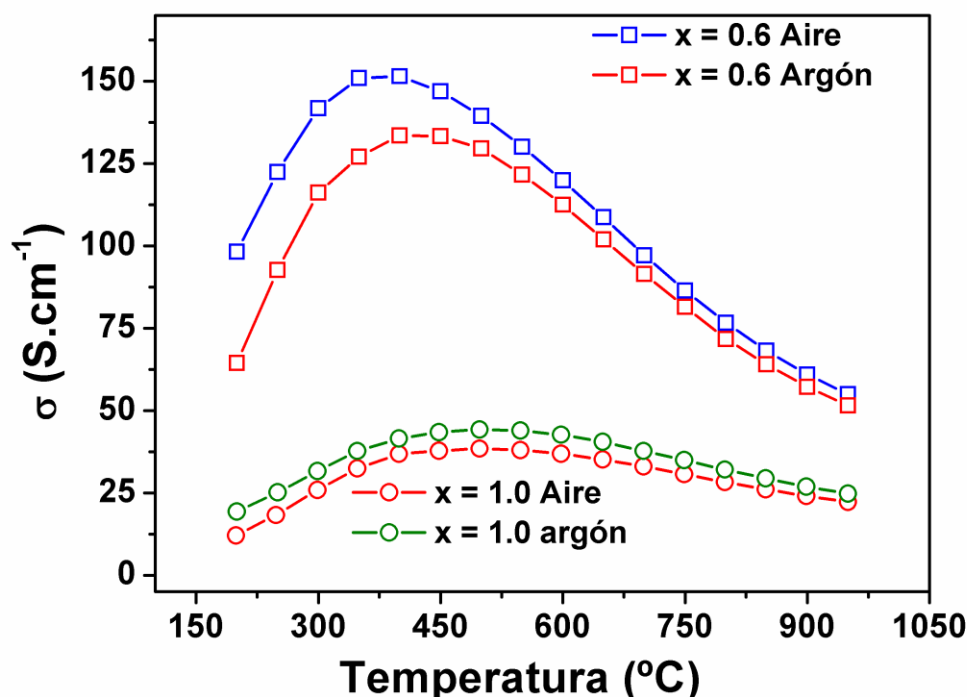
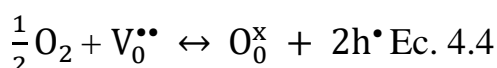


Figura 4.27 Dependencia de la conductividad con la temperatura de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con valores de  $x = 0.6$  y  $1.0$  preparados en aire y en argón.

## 4.9 Caracterización electroquímica de óxidos preparados en argón

### 4.9.1 Coeficientes expansión térmicos

Los valores de TEC calculados mediante el refinamiento de los parámetros de red con el ajuste de perfil de los diagramas de difracción de rayos X a diferentes temperaturas, muestran un ligero descenso con el aumento del contenido de Fe en los óxidos. En la figura 4.28 se muestran los diagramas de difracción de rayos X a diferentes temperaturas del óxido de composición correspondiente a  $x = 0.6$  a modo de ejemplo. Todos los óxidos presentan diagramas de difracción similares, no muestran variaciones de la estructura cristalina con la temperatura. Se obtienen valores de TEC de  $18.15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $17.95 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  y  $17.19 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  para los óxidos de composición correspondiente a  $x = 0.2, 0.6$  y  $1.0$  respectivamente.

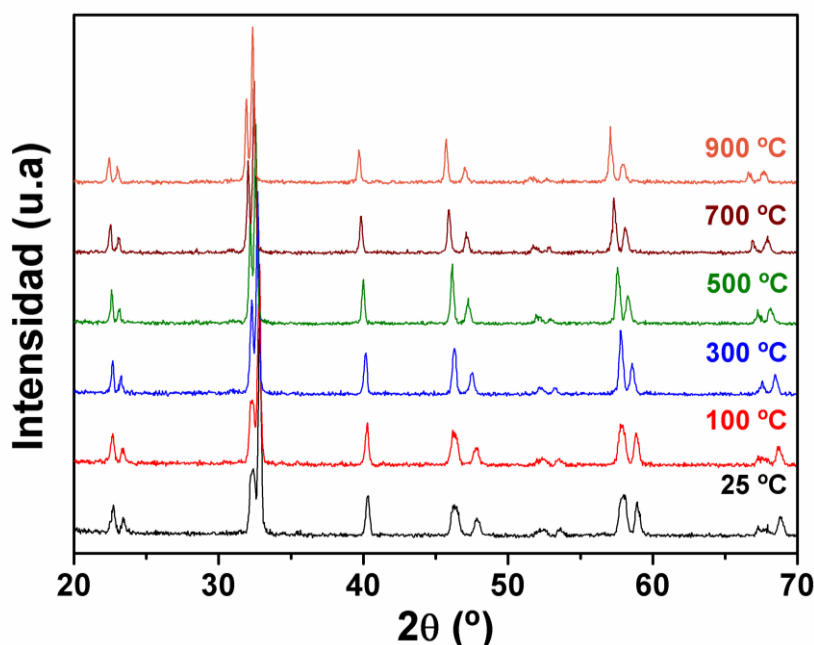


Figura 4.28 Diagramas de difracción de rayos X en función de la temperatura del  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$ .

### 4.9.2 Medidas de Impedancia Compleja

En la figura 4.29a-c se muestran los espectros de impedancia a 650 °C de celdas simétricas utilizando como electrodos óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con composiciones correspondientes a valores de  $x = 0.2, 0.6$  y  $1.0$  preparados en argón y al aire. Las fases sintetizadas en atmósfera inerte presentan valores de resistencia de polarización sólo ligeramente inferiores a los valores obtenidos cuando las fases se

preparan en aire puesto que no hay diferencias significativas en el contenido de oxígeno de los compuestos en función de la atmósfera de síntesis.

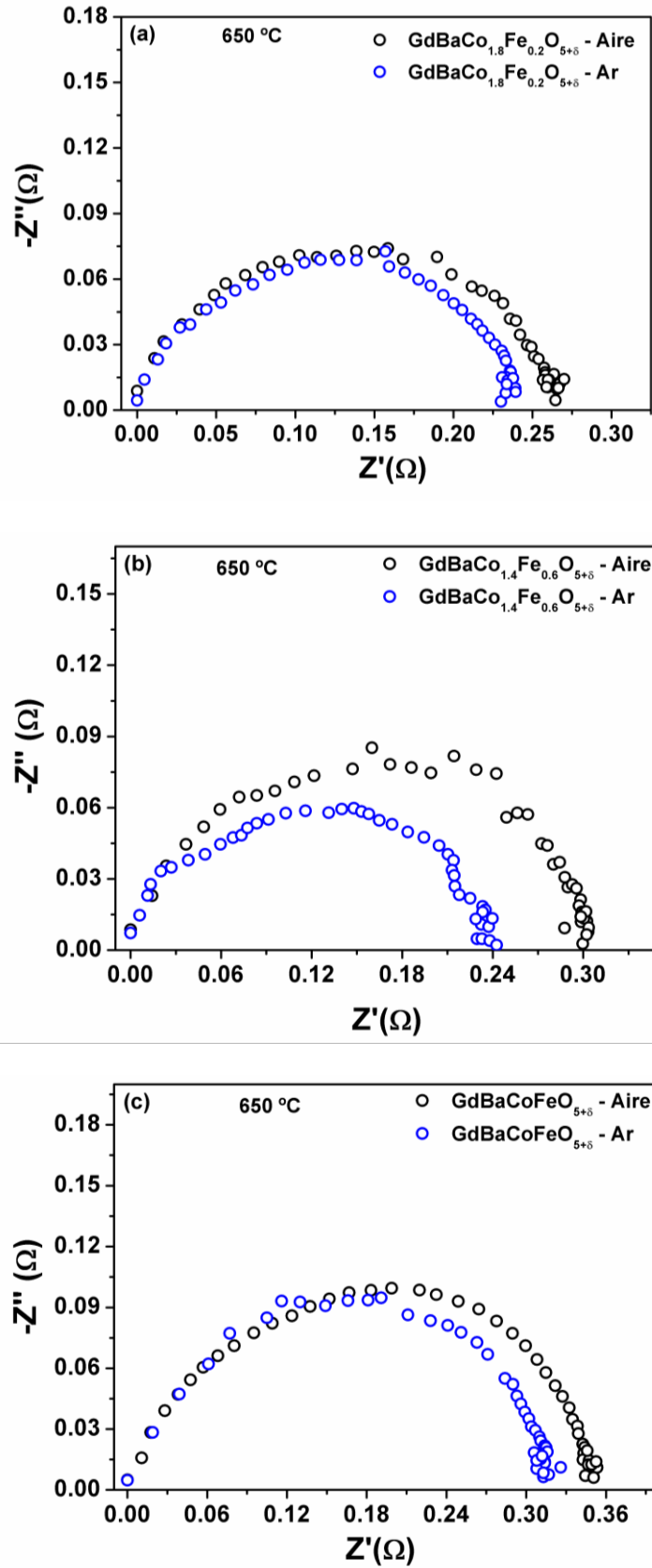
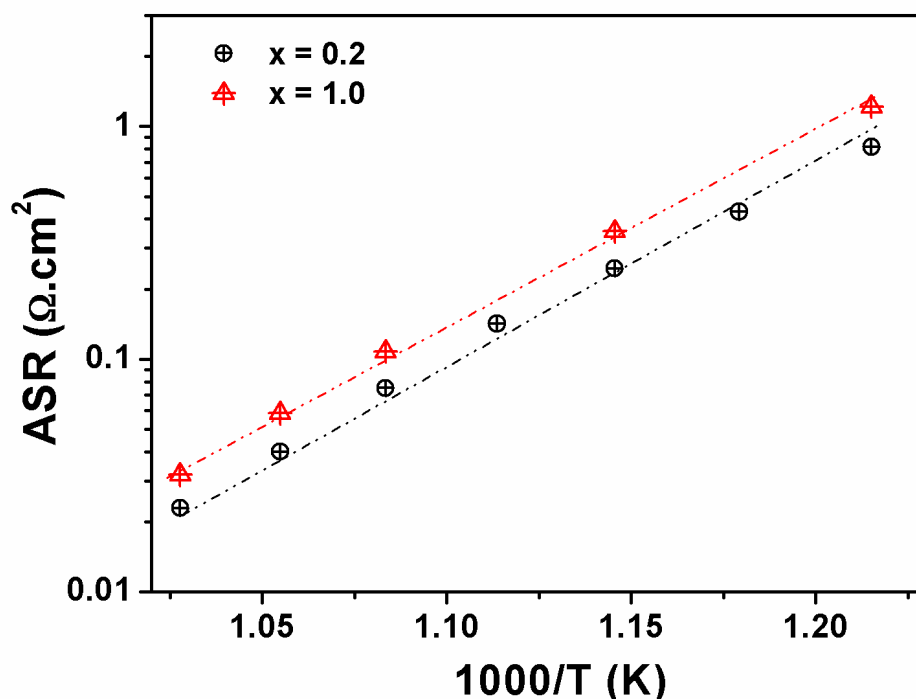


Figura 4.29 Espectros de impedancia compleja a 650 °C de celdas simétricas con óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con valores de  $x = 0.2$  (a),  $x = 0.6$  (b) y  $x = 1.0$  (c). preparados en aire y argón.

En la figura 4.30 se observa la variación con la temperatura de los valores de ASR asociados a todos los procesos resistivos que se producen en el electrodo de celdas con óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con  $x = 0.2$ , y  $1.0$  preparados en argón. Los valores de ASR a cada temperatura se obtienen de los correspondientes diagramas de impedancia.



**Figura 4.30** Representación Arrhenius de los valores de ASR medidos en aire en celdas simétricas  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}/\text{CGO} / \text{CGO} / \text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}/\text{CGO}$  con  $x = 0.2$  (negro) y  $x = 1.0$  (rojo), en el intervalo de temperaturas entre 550-700 °C

La Tabla 4.8 recoge los datos de ASR a 650 °C. En todos los casos los valores obtenidos son superiores al valor obtenido en el GBCO-Ar pero aun así continúan siendo inferiores al valor del GBCO-Aire y al valor  $0.15 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ , valor óptimo sugerido por Steele [23]. Estos valores son comparables con los valores que presentan otros electrodos de cobaltitas con estructura perovskita con los cationes ordenados en la posición A como son,  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{ASR} \approx 0.213 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  a 600 °C [29]), El composite de  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}/\text{CGO}$  ( $\text{ASR} \approx 0.15 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  a 600 °C [30]) y el composite al 50% de  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}/\text{CGO}$  50 ( $\text{ASR} \approx 0.25 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$  a 600°C [31]).

**Tabla 4.8 Valores de ASR a 650 °C de celdas simétricas con electrodos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  a 650 °C.**

<b>Muestra</b>	<b>ASR (<math>\Omega\cdot\text{cm}^2</math>)</b>
<b>GBCO-Ar</b>	<b>0.040</b>
<b><math>\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{5+\delta}</math></b>	<b>0.068</b>
<b><math>\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}</math></b>	<b>0.073</b>
<b><math>\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}</math></b>	<b>0.094</b>

#### 4.10 Conclusiones

Se han preparado óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.2 \leq x < 1.2$ ) mediante el método cerámico. La síntesis se ha realizado al aire y en atmósfera de argón. La sustitución de Co por Fe está limitada a un valor de  $x = 1.2$ .

Para valores de  $x \leq 0.4$  se obtienen al menos dos fases con diferente contenido en oxígeno cuando los materiales se preparan al aire. Sin embargo, la síntesis en una corriente de argón permite obtener una única fase en todo el margen de composición de la disolución sólida. El contenido de oxígeno de los óxidos preparados en aire es similar al de los preparados en argón de la misma composición catiónica.

Todos los compuestos presentan un contenido de oxígeno inferior al estequiométrico con valores de  $\delta < 0.5$ . A medida que aumenta la sustitución de Co por Fe en el sistema, el contenido de oxígeno y el estado de oxidación medio del Co disminuyen.

La caracterización estructural de estos materiales muestra que en los compuestos sintetizados en aire, para valores de  $x \leq 0.4$ , coexisten óxidos con diferencias en el contenido de oxígeno y con dos estructuras distintas, ambas con orden laminar de Ba y Gd003A una pseudo-tetragonal con celda unidad  $a_p \times b_p \times 2a_p$  y otra estructura ortorrómbica, donde debido a la inclinación de los octaedros  $\text{CoO}_6$  la celda unidad observada es  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times 2a_p$ . Sin embargo, los compuestos de la disolución sólida con composición correspondiente a  $0.4 < x < 0.6$  preparados en aire y los de composición correspondiente a  $0 \leq x < 0.6$  preparados en argón, son monofásicos y tienen una estructura cristalina de simetría tetragonal y celda unidad  $a_p \times a_p \times 2a_p$ , como consecuencia del orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ . Los compuestos de composición correspondientes a  $0.6 \leq x \leq 0.8$ , independientemente de su síntesis

presentan vacantes aniónicas correspondientes a un valor de  $\delta \sim 0.3$  y muestran una superestructura de celda unidad  $a_p \times 3a_p \times 2a_p$  debido al orden laminar de los átomos de Ba y Gd y orden de las vacantes aniónicas en los planos  $(\text{GdO})_x$ . Los compuestos de composición con valores de  $x$  en el rango  $0.8 < x < 1.2$ , de nuevo presentan la estructura tetragonal de celda unidad  $a_p \times a_p \times 2a_p$ .

El contenido de oxígeno de los óxidos preparados en aire es similar al de los preparados en argón de la misma composición catiónica, lo que se refleja en su estructura cristalina y en las propiedades físicas, obteniéndose valores de conductividad electrónica y ASR prácticamente iguales.

Los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x < 1.2$ ) presentan valores de ASR similares a los que se obtienen con  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , propuesto como potencial electrodo en pilas de combustible tipo SOFC de temperaturas intermedias. Por otro lado, los valores de TEC de estos óxidos son ligeramente inferiores a los del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Por tanto, estos materiales presentan propiedades electroquímicas que les hacen útiles como cátodos en pilas IT-SOFC.



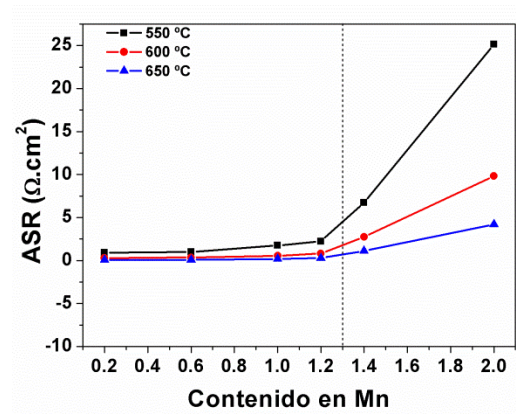
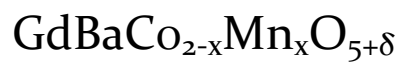
#### 4.11 Referencias

- [1] Y. N. Kim, J. H. Kim, and A. Manthiram, “Effect of Fe substitution on the structure and properties of  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  (Ln = Nd and Gd) cathodes,” *J. Power Sources*, 195 (2010) 6411–6419.
- [2] D. A. Medvedev, T. A. Zhuravleva, A. A. Murashkina, V. S. Sergeeva and B. D. Antonov, “Electrophysical properties of materials based on  $\text{BaGdCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ” *Russ. J. Phys. Chem. A*, 84 (2010) 1623–1627.
- [3] M. Kopcewicz, D. D. Khalyavin, I. O. Troyanchuk, H. Szymczak, R. Szymczak, D. J. Logvinovich, and E. N. Naumovich, “Effect of iron doping on the properties of  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  layered perovskite” *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 479–486.
- [4] J. C. Pérez Flores, C. Ritter, D. Pérez-Coll, G. C. Mather, F. García-Alvarado, and U. Amador, “Synthesis, structures and electrical transport properties of the  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiTiO}_{6-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) perovskite series” *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 13195.
- [5] R. D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides” *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751–767.
- [6] D. I. Woodward and I. M. Reaney, “Electron diffraction of tilted perovskites” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, 61 (2005) 387–399.
- [7] A. Morata, S. García-Martín, and M. A. Alario-Franco, “New  $\text{La}_{2/3-x}\text{Sr}_x\text{Li}_x\text{TiO}_3$  Solid Solution: Structure, Microstructure, and  $\text{Li}^+$  Conductivity” *Chem. Mater.*, 15 (2003) 363–367.
- [8] S. García-Martín, M. A. Alario-Franco, H. Ehrenberg, J. Rodríguez-Carvajal, and U. Amador, “Crystal Structure and Microstructure of Some  $\text{La}_{2/3-x}\text{Sr}_x\text{Li}_x\text{TiO}_3$  Oxides: An Example of the Complementary Use of Electron Diffraction and Microscopy and Synchrotron X-ray Diffraction to Study Complex Materials” *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 3587–3596.
- [9] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, “Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , Closely Related to the ‘112’ Structure” *J. Solid State Chem.*, 142 (1999) 247–260.
- [10] F. Meng, T. Xia, J. Wang, Z. Shi, J. Lian, H. Zhao, J.-M. Bassat, and J.-C. Grenier, “Evaluation of layered perovskites  $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 4531–4543.
- [11] Kröger, F. A., & Vink, H. J. (1956). Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid state physics*, 3 (1956) 307-435.

- [12] H. Takahashi, F. Munakata, and M. Yamanaka, “Ab initio study of the electronic structures in  $\text{LaCoO}_3$ - $\text{SrCoO}_3$  systems,” *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 15211–15218.
- [13] J. Zou, J. Park, B. Kwak, H. Yoon, and J. Chung, “Effect of Fe doping on  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *Solid State Ionics*, 206 (2012) 112–119.
- [14] J. Xue, Y. Shen, and T. He, “Double-perovskites  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, 196 (2011) 3729–3735.
- [15] A. Jun, J. Kim, J. Shin, and G. Kim, “Optimization of Sr content in layered  $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 18381–18388.
- [16] A. Tarancón, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. Ruiz-Morales, and P. Núñez, “Effect of phase transition on high-temperature electrical properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  layered perovskite” *Solid State Ionics*, 179 (2008) 611–618.
- [17] J. Peña-Martínez, A. Tarancón, D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, and P. Núñez, “Evaluation of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as cathode material for doped lanthanum gallate electrolyte IT-SOFCs” *Fuel Cells*, 5 (2008) 351–359.
- [18] N. Li, Z. Lü, B. Wei, X. Huang, K. Chen, Y. Zhang, and W. Su, “Characterization of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode for IT-SOFCs” *J. Alloys Compd.*, 454 (2008) 274–279.
- [19] L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, and S. R. Sehlin, “Structure and Electrical-Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  Part 1. The System  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ” *Solid State Ionics*, 76 (1995) 259–271.
- [20] A. Yan, M. Yang, Z. Hou, Y. Dong, and M. Cheng, “Investigation of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells both in the absence and presence of  $\text{CO}_2$ ” *J. Power Sources*, 185 (2008) 76–84.
- [21] A. Yan, B. Liu, Y. Dong, Z. Tian, D. Wang, and M. Cheng, “A temperature programmed desorption investigation on the interaction of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxides with  $\text{CO}_2$  in the absence and presence of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$ ,” *Appl. Catal. B Environ.*, 80 (2008) 24–31.
- [22] L. M. Kolchina, N. V. Lyskov, D. I. Petukhov, and G. N. Mazo, “Electrochemical characterization of  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  composite cathodes for solid oxide fuel cells,” *J. Alloys Compd.*, 605 (2014) 89–95.
- [23] B. C. H. Steele, “Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes” *Solid State Ionics*, 86–88 (1996) 1223–1234.
- [24] A. J. Jacobson, “Materials for solid oxide fuel cells,” *Chem. Mater.*, 22 (2010) 660–674.

- [25] J. D. Kim, G. D. Kim, J. W. Moon, Y. Il Park, W. H. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai, and C. E. Kim, “Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy” *Solid State Ionics*, 143 (2001) 379–389.
- [26] D. Johnson, ZView: a Software Program for IES Analysis, Version 2.9c, Scribner Associates, Inc., 2005.
- [27] S. B. Adler, “Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes,” *Solid State Ionics*, 111 (1998) 125–134.
- [28] S. B. Adler, “Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes” *Chem. Rev.* 104 (2004) 4791–4843.
- [29] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu, “Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs” *Acta Mater.*, 17 (2008) 4876–4889.
- [30] G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. A. Mims, “Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  with a perovskite related structure and ordered A cations,” *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 2500–2505.
- [31] J. H. Kim, Y. Kim, P. A. Connor, J. T. S. Irvine, J. Bae, and W. Zhou, “Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ , a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *J. Power Sources*, 194, (2009) 704–711.

# Capítulo 5



En capítulos anteriores concluimos que tanto el  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  como los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  presentan propiedades adecuadas para su aplicación en cátodos de pilas de combustible tipo IT-SFOC. Todos estos materiales presentan valores de ASR relativamente bajos y son estables frente al electrolito (CGO).

A lo largo de este capítulo se estudiará la influencia que ejerce la sustitución de Co por Mn en la estructura cristalina y propiedades eléctricas y electroquímicas de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

## **5.1 Síntesis y caracterización estructural de óxidos del sistema $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ preparados al aire**

### **5.1.1 Síntesis**

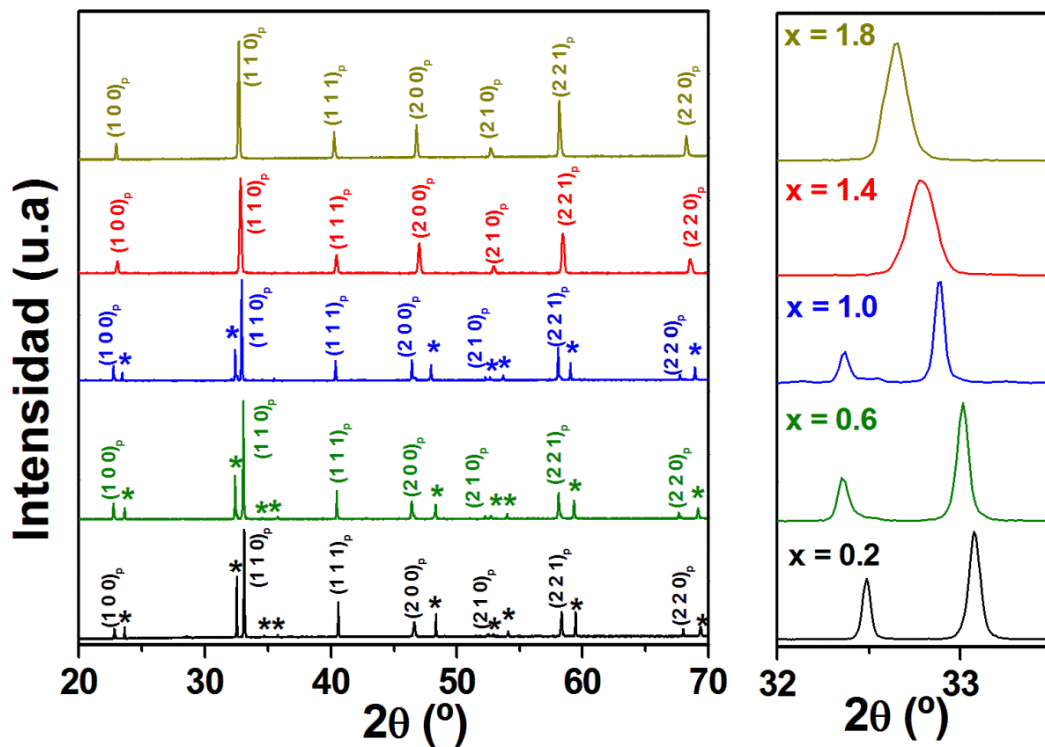
Los compuestos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x < 2$ ) han sido preparados mediante el método cerámico en aire. Para la síntesis de las muestras policristalinas se utilizaron como productos de partida el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%) y el  $\text{BaCO}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%). El  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  se calentó a 900 °C durante 10 horas antes de ser utilizado, ya que a temperatura ambiente tiende a carbonatarse. Las cantidades estequiométricas de los compuestos de partida se molieron, homogeneizaron y se calentaron a 1000 °C durante 12 h para la descarbonatación del  $\text{BaCO}_3$ . Posteriormente, las muestras fueron molidas nuevamente, empastilladas y se calentaron dependiendo de cada composición entre 1200 y 1500 °C. En la síntesis de las fases donde el contenido de Mn es alto, para evitar la aparición de  $\text{BaMnO}_3$  como fase secundaria es necesario realizar tratamientos térmicos cortos a temperaturas elevadas, llevando las muestras a alta temperatura rápidamente y realizando un enfriamiento rápido para evitar pasar por la temperatura de formación del  $\text{BaMnO}_3$ .

### **5.1.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD)**

Las muestras se caracterizaron inicialmente por difracción de rayos X de polvo a temperatura ambiente. En la figura 5.1 se muestran los diagramas de difracción correspondiente a óxidos de diferente composición del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ . En todos los casos se obtienen fases puras, observándose diferencias significativas en los diagramas de difracción de rayos X dependiendo del contenido en Mn:

- para valores de  $x$  en el margen  $0 \leq x < 1.4$ , en el diagrama de difracción aparece una reflexión a bajos ángulos ( $2\theta \approx 11.7$ ) que se asocia con el orden laminar de los cationes de la posición A (Gd y Ba). Los diagramas de difracción de rayos X se indexan en base a una celda unidad tetragonal  $a_p \times a_p \times 2a_p$ .

- para valores de  $x \geq 1.4$ , los diagramas de difracción son característicos de la estructura perovskita cúbica y no aparecen reflexiones extra asociadas a orden de los átomos de Ba y Gd. Los diagramas de difracción de rayos X se indexan en base a una celda cúbica ( $a_p \times a_p \times a_p$ ) con grupo espacial  $\text{Pm}3\text{m}$ .



**Figura 5.1** Diagramas de difracción de rayos X de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ . Las reflexiones correspondientes a la perovskita cúbica han sido indexadas con los correspondientes índices de Miller mientras que las reflexiones asociadas a una disminución de la simetría están indicadas con un asterisco.

En la figura 5.2 se muestra la variación de los parámetros de red (refinados a partir del ajuste de perfil de los diagramas de difracción) en función del contenido en Mn. Se observan dos zonas diferentes:

- para  $0.2 \leq x < 1.4$  (zona de la disolución sólida donde existe orden catiónico), se observa que a medida que aumenta el contenido de Mn aumenta el parámetro  $c$  y disminuye ligeramente el parámetro  $a$ .

- para  $x \geq 1.4$  (óxidos en los que no hay orden catiónico), el parámetro  $a$  aumenta.

En general, en todo el sistema, la sustitución de Co por Mn produce un aumento de volumen de la celda unidad (Figura 5.2).

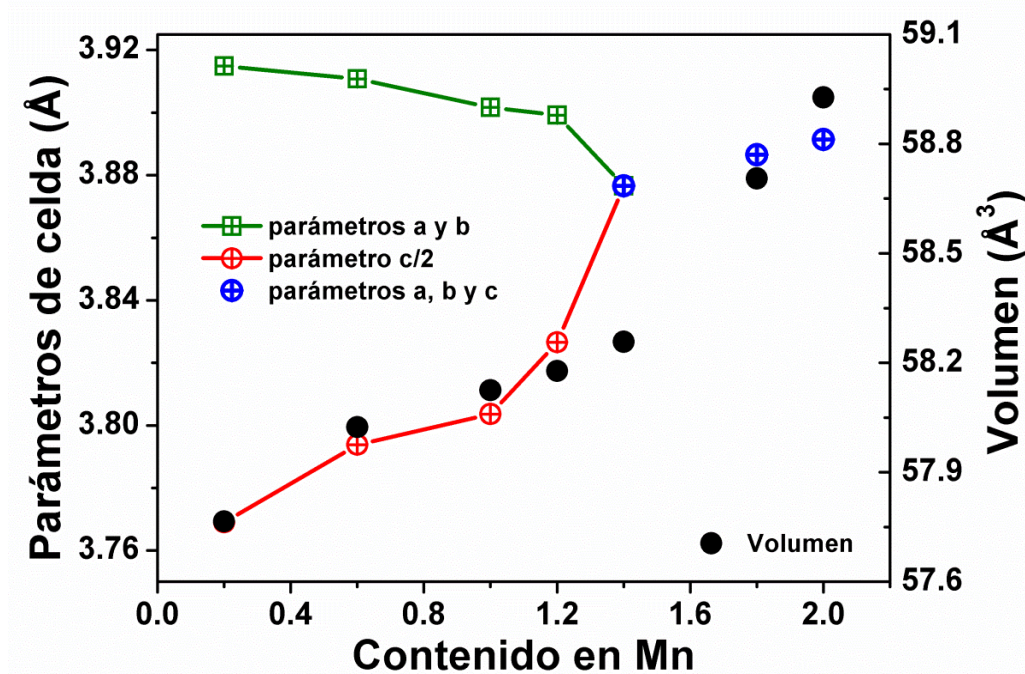


Figura 5.2 Evolución de los parámetros de celda en función del contenido de Mn (refinados a partir del ajuste de perfil de los diagramas de difracción). Evolución volumen celda unidad.

### 5.1.3 Determinación del contenido en oxígeno

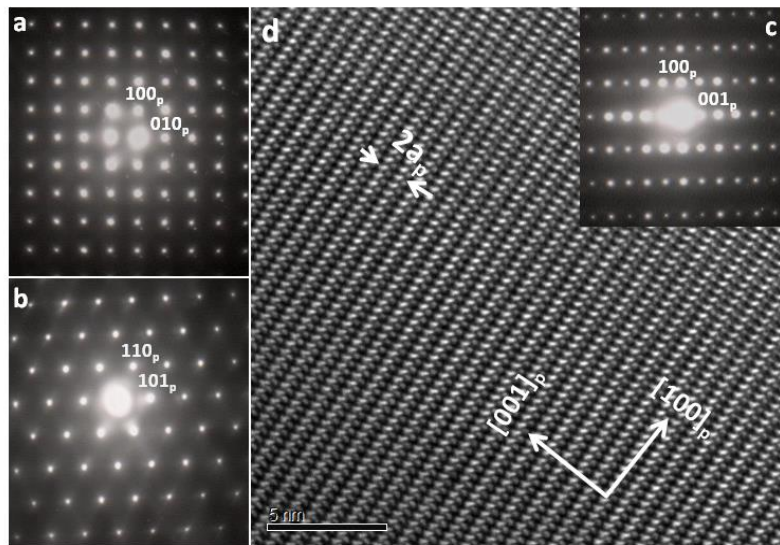
La determinación del contenido de oxígeno se realizó mediante valoraciones redox. Mediante la combinación los resultados de contenido en oxígeno y los resultados de EELS para determinar el estado de oxidación medio del Mn, se determina el estado de oxidación medio del Co. La introducción de una pequeña cantidad de Mn, induce una importante disminución en el contenido de oxígeno ya que este Mn se encuentra en un estado de oxidación próximo  $a^{4+}$  y provoca que parte del Co. Al aumentar el contenido de Mn, el contenido de oxígeno comienza aumentar y provoca la formación de fases desordenadas como se deduce de los resultados de difracción de rayos X. El orden entre los cationes A parece estar favorecido con la formación de vacantes aniónicas, que tienden a situarse en los planos  $(\text{GdO})_x$ .

**Tabla 5.1** Contenido de oxígeno para  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ . Estados de oxidación del Mn determinados mediante espectroscopia EELS y estado de oxidación del Co deducido.

Composición	$\delta$ (Valoración)	Estado oxidación Mn (EELS)	Estado oxidación Co
x = 0.2	0.10(2)	$4.0 \pm 0.1$	2.45
x = 0.6	0.22(4)	$3.80 \pm 0.1$	2.25
x = 1.0	0.39(2)	$3.50 \pm 0.07$	2.28
x = 2.0	0.85(3)	$3.28 \pm 0.07$	-

#### 5.1.4 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Todos los cristales de todos los compuestos analizados mediante XEDS presentan una relación atómica de los metales de acuerdo con la composición nominal del óxido. En la figura 5.3a-c se muestran los diagramas de SAED de tres ejes de zona diferentes de un cristal de  $\text{GdBaCoMnO}_{5+\delta}$ . Los diagramas han sido indexados de acuerdo con la estructura de la perovskita cúbica y se observan reflexiones extra a  $G_p \pm 1/2 (001)_p^*$  asociadas al orden catiónico entre el Ba y Gd a lo largo de la dirección  $[001]_p$ . Las diferencias de contraste de la imagen HRTEM (Figura 5.3d) a lo largo del eje de zona  $[010]_p$ , confirman la periodicidad  $2a_p$  a lo largo del eje c. La celda unidad que deducimos por tanto es  $a_p \times a_p \times 2a_p$ .

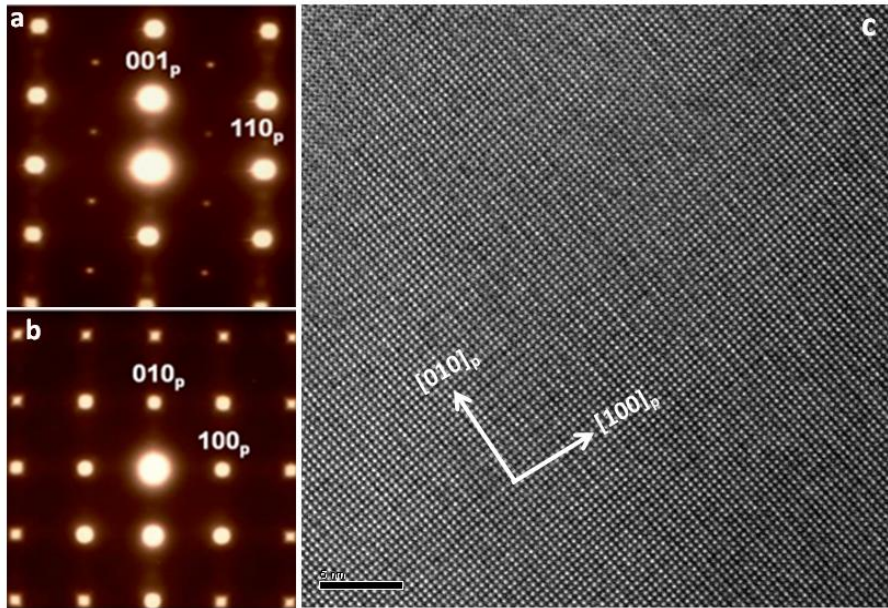


**Figura 5.3** Diagramas de SAED de un cristal de  $\text{GdBaCoMnO}_{5+\delta}$  a lo largo de los ejes de zona  $[001]_p$  (a),  $[-111]_p$  (b) y  $[010]_p$  (c). Imagen de HRTEM de un cristal de  $\text{GdBaCoMnO}_{5+\delta}$  a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  (d).



Por tanto, en todos los óxidos con valores de  $x < 1.4$ , los resultados de SAED y HRTEM nos confirman la información obtenida mediante difracción de rayos X, es decir, los óxidos presentan orden de los cationes  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ .

En la figura 5.4 se muestran dos diagramas de SAED y la imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona  $[001]_p$  de un cristal de composición  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ . Los diagramas han sido indexados de acuerdo con la estructura de perovskita cúbica. Los diagramas de SAED no muestran reflexiones asociadas al orden de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  pero aparecen reflexiones débiles a  $G_p \pm 1/2(111)$  asociadas a inclinación de los octaedros. La imagen de HRTEM es característica de la estructura perovskita cúbica. La celda unidad es  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$  debido a la inclinación de los octaedros de la subred aniónica. Todos los óxidos con valores de  $x > 1.4$  muestran los mismos resultados, lo que indica que se trata de compuestos en los que no se produce el orden laminar de los átomos en las posiciones A de la estructura.



**Figura 5.4** Diagramas SAED de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  a lo largo de los ejes de zona  $[-110]_p$  (a),  $[001]_p$  (b). Imagen HRTEM a lo largo del eje de zona  $[001]_p$  (d).

Por tanto, el orden entre el  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  no solo es inducido por la diferencia del tamaño y carga entre ambos cationes, sino que también depende de los cationes que se encuentran en la posición B como ocurre en el sistema  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  [1].

## 5.2 Estabilidad térmica en aire

En la figura 5.5a-d se muestran los ATG de cuatro de los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  preparados al aire, que indican la variación en el contenido de oxígeno de estos materiales con la temperatura. Se observa un comportamiento similar en todos los compuestos: presentan una importante ganancia de oxígeno hasta una temperatura aproximada de 400 °C. Esta ganancia de oxígeno se debe a que los óxidos se preparan con un enfriamiento rápido que conlleva una concentración de vacantes aniónicas elevada. Por encima de esta temperatura se produce una pérdida de peso relacionada con la pérdida de oxígeno y al enfriar, los materiales vuelven a oxidarse. Las pérdidas de oxígeno al aumentar la temperatura son menores en los óxidos con mayor contenido en Mn.

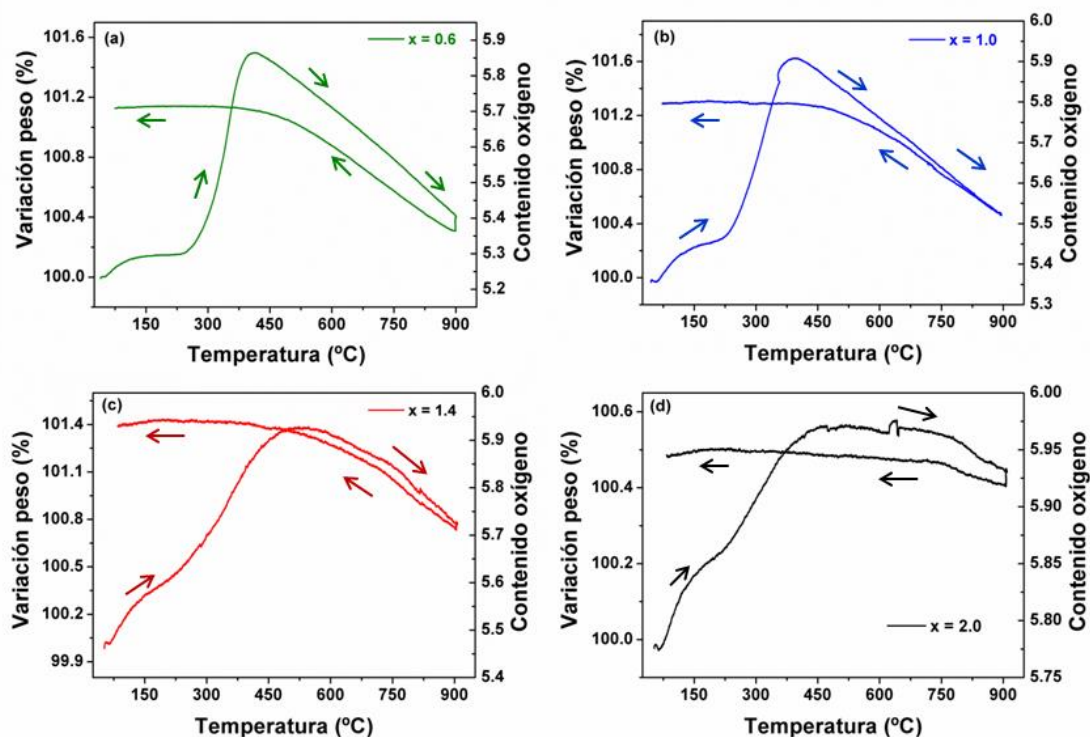


Figura 5.5 ATG en aire para  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  para valores de  $x = 0.6$  (a),  $x = 1.0$  (b),  $x = 1.4$  (c) y  $x = 2.0$  (d)

Es importante destacar que el contenido de oxígeno de todos los materiales es significativamente superior con respecto al inicial tras un ciclo de calentamiento/enfriamiento. Por tanto, y como se observa en la figura 5.6 en ciclos de calentamiento/enfriamiento posteriores no se produce la ganancia inicial de oxígeno pero sí la pérdida de oxígeno a partir de ~ 400 °C en el calentamiento.

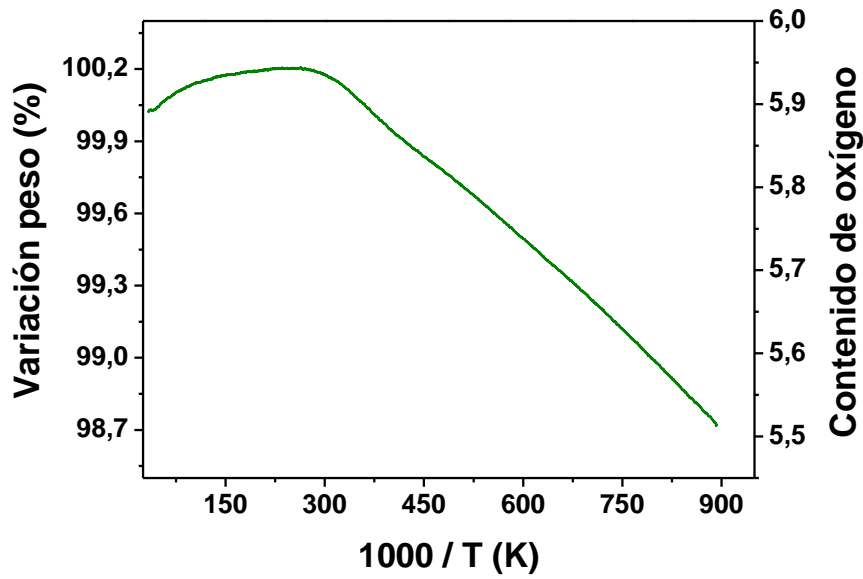
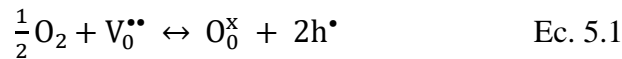


Figura 5.6 ATG en aire de para  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$ , segundo ciclo calentamiento-enfriamiento.

### 5.3 Caracterización eléctrica

#### *Medidas de conductividad total*

En la figura 5.7 se muestra la variación de la conductividad total en función de la temperatura y la atmósfera del compuesto  $\text{GdBaCo}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ . Observamos que la conductividad disminuye en  $\text{N}_2$ , lo que nos indica que estos materiales son conductores tipo p, es decir, la conductividad se produce por huecos. Todos los compuestos del sistema preparados en aire presentan conductividad tipo p. La formación de dichos huecos se ve favorecida por la mayor presión parcial de oxígeno, según la siguiente ecuación:



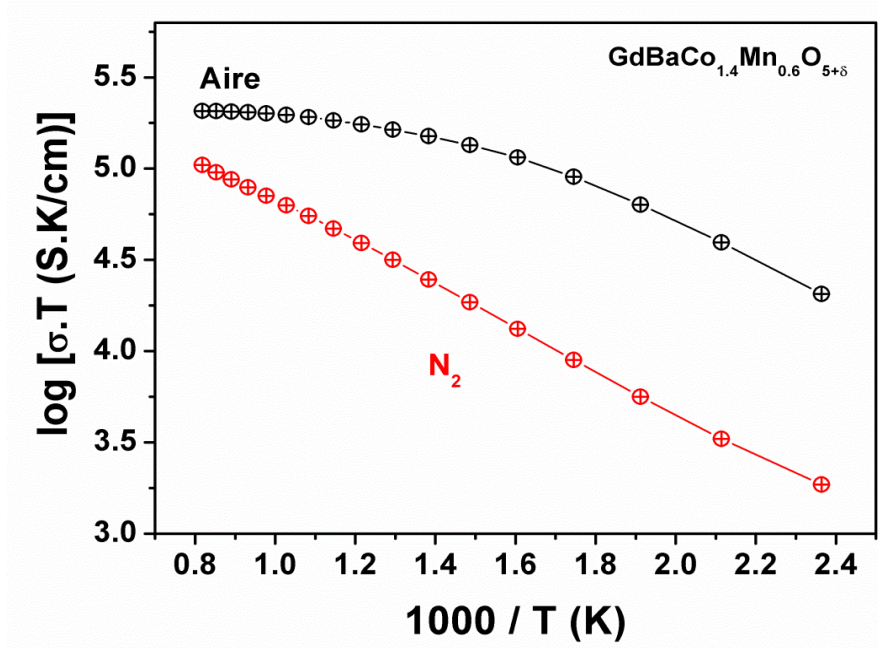


Figura 5.7 Conductividad total en función de la temperatura y bajo diferentes atmósferas del  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$ .

En la figura 5.8 se muestra la variación de la conductividad en función de la temperatura de varios óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ , observándose dos comportamientos diferentes dependiendo de la composición:

- en los óxidos con  $0 \leq x \leq 1$  la conductividad aumenta al aumentar la temperatura alcanzando su valor máximo aproximadamente a la temperatura a la cual comienza la pérdida de oxígeno ( $\approx 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A partir de esta temperatura, la conductividad disminuye al aumentar la temperatura debido a la disminución en el número de portadores de carga tipo p.

$$Ba'_Y = (1 - 2x)[Co_{Co}^{\bullet}] + x[V_O^{\bullet\bullet}] \quad \text{Ec. 5.2}$$

- en los óxidos con  $x \geq 1.0$ , la conductividad aumenta al aumentar la temperatura en todo el rango de temperatura, es decir el comportamiento es semiconductor.

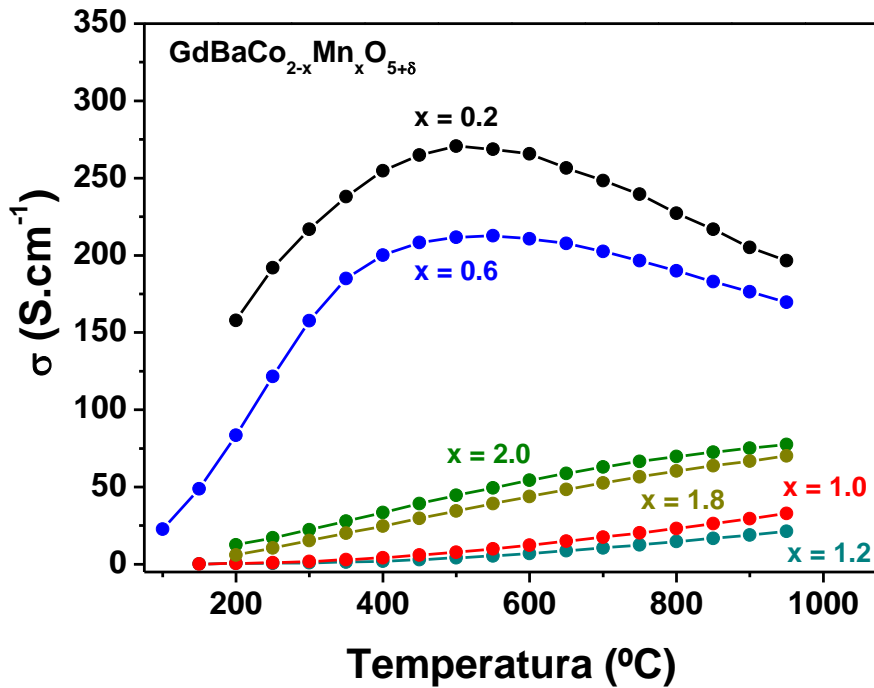


Figura 5.8 Conductividad total en función de la temperatura para  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

Este cambio en el comportamiento de la conductividad puede estar relacionado con la variación del contenido de oxígeno con la temperatura que sufren los materiales y por tanto con la concentración de portadores. Los óxidos con  $0 \leq x \leq 1$  pierden más oxígeno al aumentar la temperatura que los óxidos con  $x \geq 1.0$ , que son más estables, como se deduce de los correspondientes ATG (Figura 5.7).

Al igual que lo observado en el sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ , el comportamiento para todas estas fases es consistente con el mecanismo de conducción por saltos. La sustitución del cobalto por el manganeso provoca dos posiciones en la red donde los electrones podrán localizarse. Por tanto, pueden existir dos sitios diferentes donde los portadores de carga podrán localizarse, sobre el Co ( $\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}$ ) y sobre el Mn ( $\text{Mn}_{\text{Mn}}^{\bullet}$ ). Los sitios del Mn son energéticamente más favorables que los sitios del Co, por lo que los sitios del Mn actuarán como trampas, donde quedarán retenidos los portadores de carga provocando una disminución en la conductividad. Cuando aumente la presencia de los sitios energéticamente favorables (límite de percolación), los portadores de carga se moverán a través de los sitios energéticamente más favorables y la conductividad aumentará. En la figura 5.9 se muestra la variación de la conductividad electrónica con el contenido en Mn a 650  $^{\circ}\text{C}$ . Se observa como la

conductividad disminuye al aumentar el contenido de Mn hasta llegar a un mínimo a partir del cual el incremento en Mn provoca un aumento en los valores de conductividad. El mínimo en la conductividad lo encontramos para valores de  $x = 1.2$ , partir de esta composición la conductividad aumenta. Este comportamiento es similar al reportado en los sistemas  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  [2] y  $(\text{La,Ca})(\text{Cr,Co})\text{O}_3$  [3].

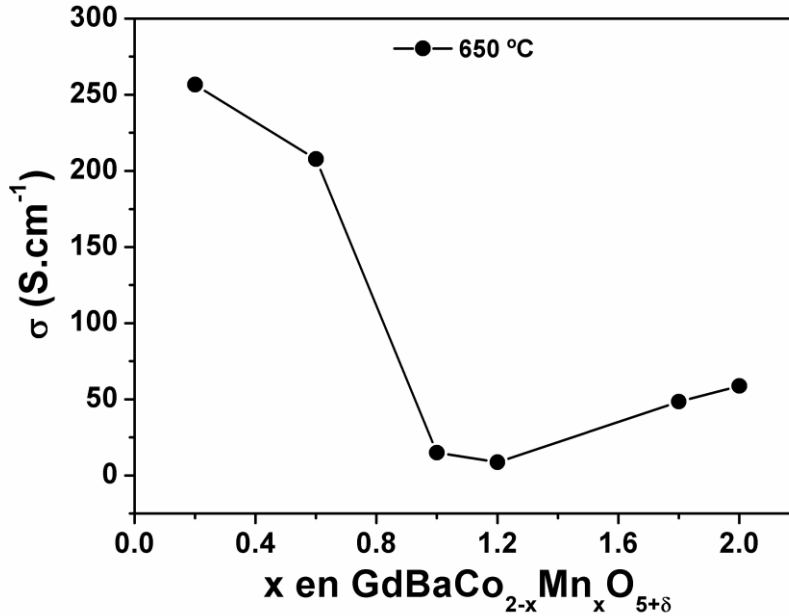


Figura 5.9 Variación de la conductividad total en función del contenido en Mn a 650 °C.

La dependencia de la conductividad con la temperatura en este tipo conductores puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$\log \sigma T = C - \frac{E_a}{kT} \quad \text{Ec. 5.3}$$

donde C es una constante que está relacionada con la concentración de portadores de carga,  $E_a$  es la energía de activación, y k es la constante de Boltzmann. La variación del  $\log \sigma T$  frente a  $1000/T$  está representada en la figura 5.10. Los valores de  $E_a$  determinados varían desde  $\approx 0.06$  eV para la composición que presenta mayores valores de conductividad a  $\approx 0.15$  eV para la menos conductora (Tabla 5.2). Es decir, la  $E_a$  tiene una dependencia con el contenido de Mn similar a la de la conductividad. Estos valores son comparables con los observados en otros sistemas como pueden ser;  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  (0.10 - 19 eV) [4],  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ , (0.17 a 0.18 eV) [5],  $\text{La}_{1-x}$



$_{\text{x}}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (0.09 – 0.19 eV) [6] y  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , (0.04 – 0.19 eV) [7], en el que el mecanismo de conducción se atribuyó a un mecanismo por saltos (denominado mecanismo tipo hopping).

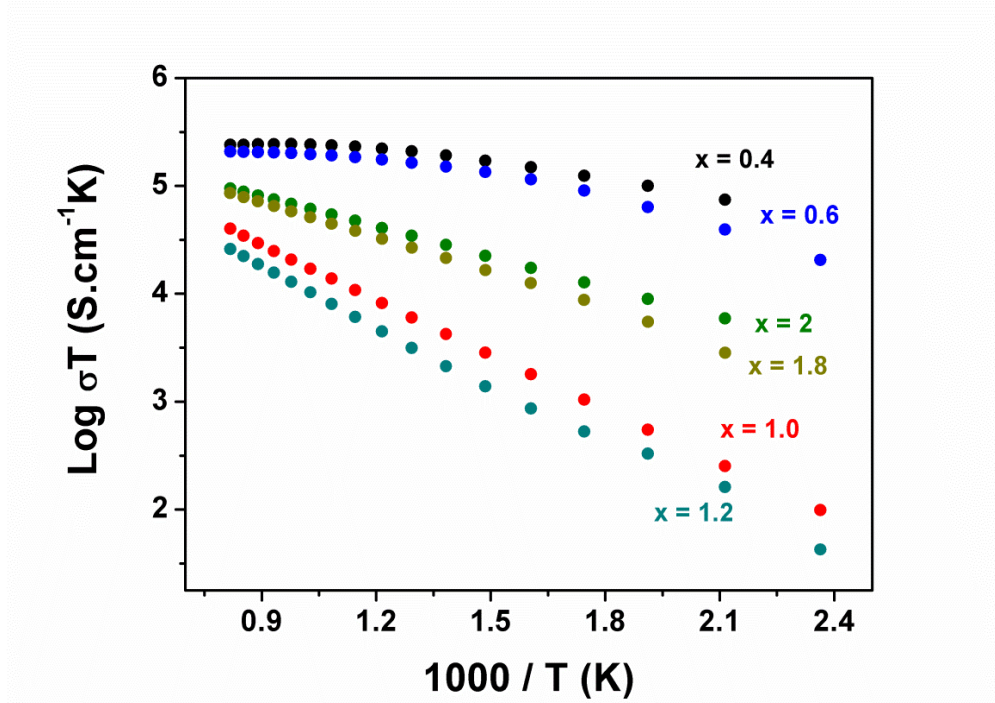


Figura 5.10 Representación Arrhenius de la conductividad total para el sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

Tabla 5.2 Valores de energías de activación ( $E_a$ ) en la conducción electrónica para el sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$

$\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$	$E_a$
$x = 0.2$	0.06
$x = 0.6$	0.08
$x = 1.0$	0.14
$x = 1.2$	0.15
$x = 1.8$	0.07
$x = 2.0$	0.05

## 5.4 Caracterización electroquímica

### 5.4.1 Estabilidad química electrodo-electrolito

Los materiales del cátodo deben ser estables con el electrolito de trabajo. Se han realizado pruebas de estabilidad de los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  con el electrolito de trabajo (CGO) realizando tratamientos de mezclas electrodo/electrolito

a 900 °C durante 12 horas y a 650 °C durante 5 días; en ambos casos se utilizó una mezcla al 50 % en peso de ambos compuestos.

En la figura 5.11a-b se muestran los diagramas de difracción de rayos X del óxido  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$  tras las pruebas de estabilidad. En ambos casos, los resultados indican que no hay reacción alguna entre el compuesto, ya que no se observa ningún máximo de difracción nuevo. Ninguno de los óxidos del sistema reacciona con el electrolito.

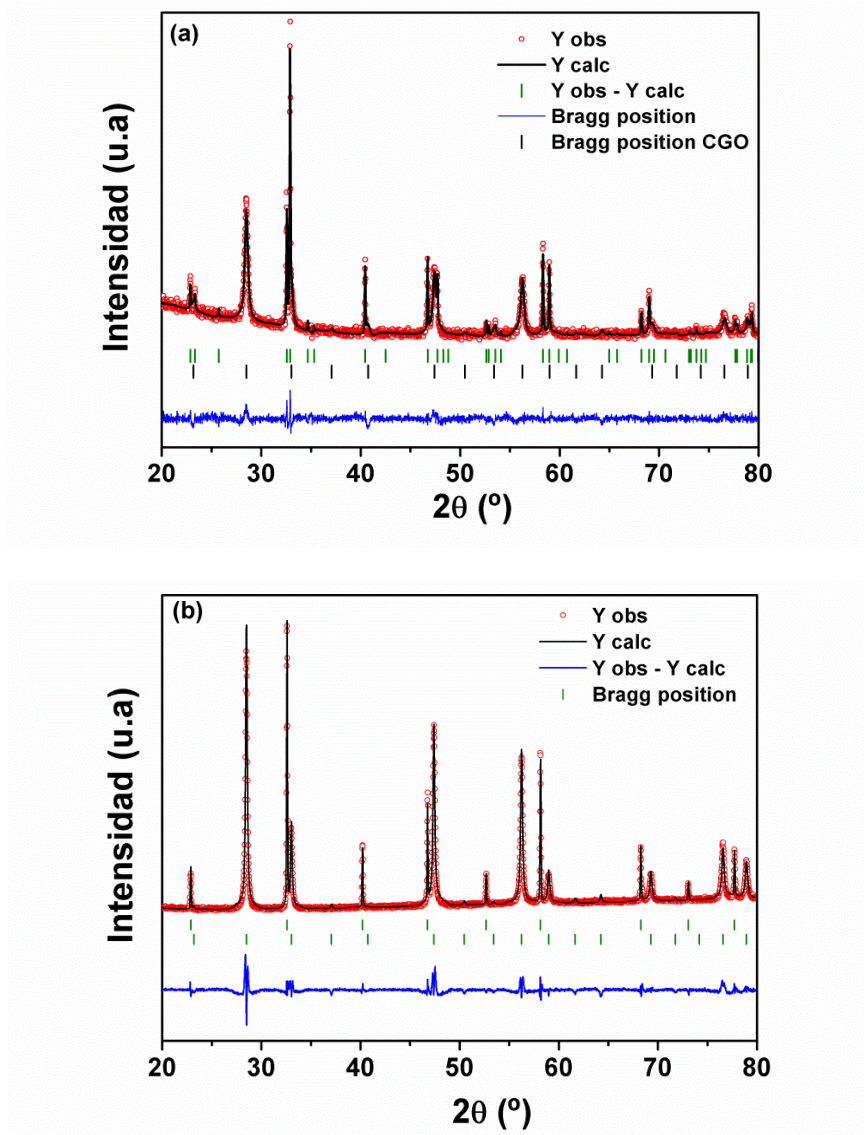


Figura 5.11 Ajuste del perfil de los diagramas de DRX de  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$  + CGO después de un tratamiento de 900 °C durante 12 horas (a) y un tratamiento a 650 °C durante 5 días (b).



### 5.4.2 Coeficientes expansión térmica

Los TEC de los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  han sido determinados mediante estudios de difracción de rayos X a diferentes temperaturas desde 25 °C a 900 °C con incrementos de 50 °C. En la figura 5.12 se muestran los diagramas de difracción de rayos X a diferentes temperaturas del óxido de composición correspondiente a  $x = 0.6$  y 1.4 a modo de ejemplo. Los diagramas no muestran variaciones de la estructura cristalina con la temperatura.

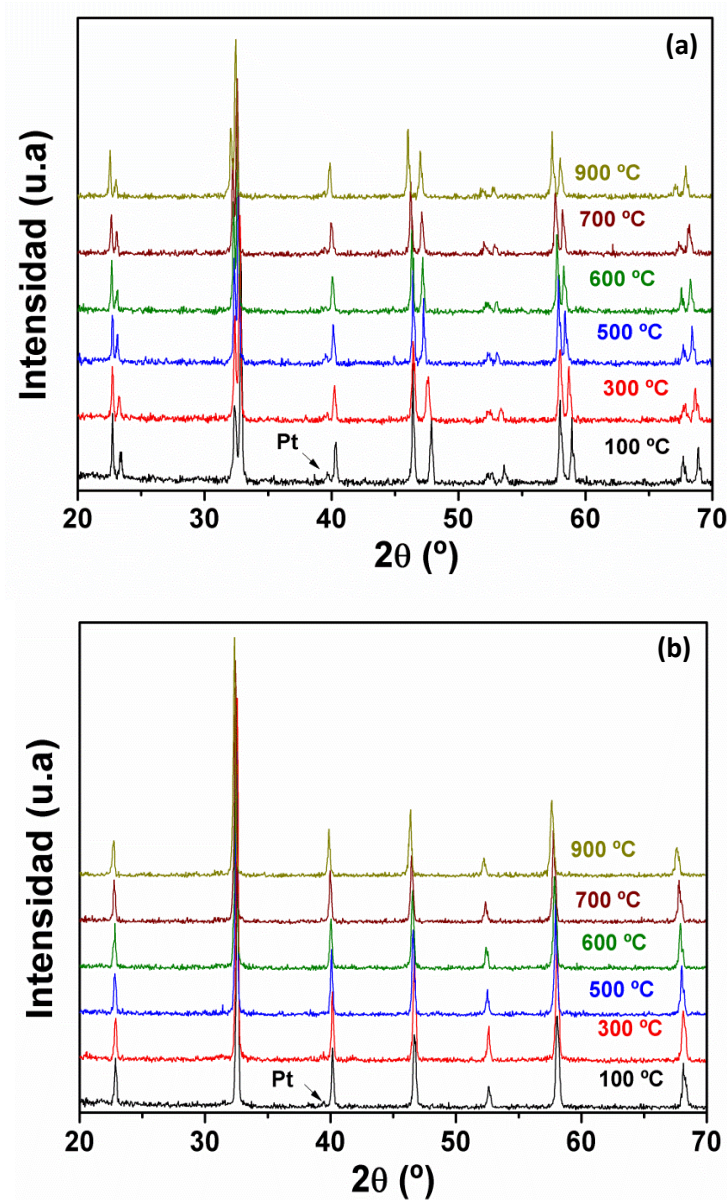


Figura 5.12 Diagramas de difracción de rayos X a varias temperaturas del  $\text{GdBaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$  (a) y  $\text{GdBaCo}_{0.6}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}$  (b).

En la figura 4.14 se representa, a modo de ejemplo la variación del volumen de la celda unidad con la temperatura del óxido de composición  $x = 0.6$ , se observan claramente dos rangos de temperatura donde la variación del volumen con la temperatura es lineal, este mismo comportamiento se observó en todos los óxidos del sistema. Por tanto, calcularemos los TEC en ambas zonas.

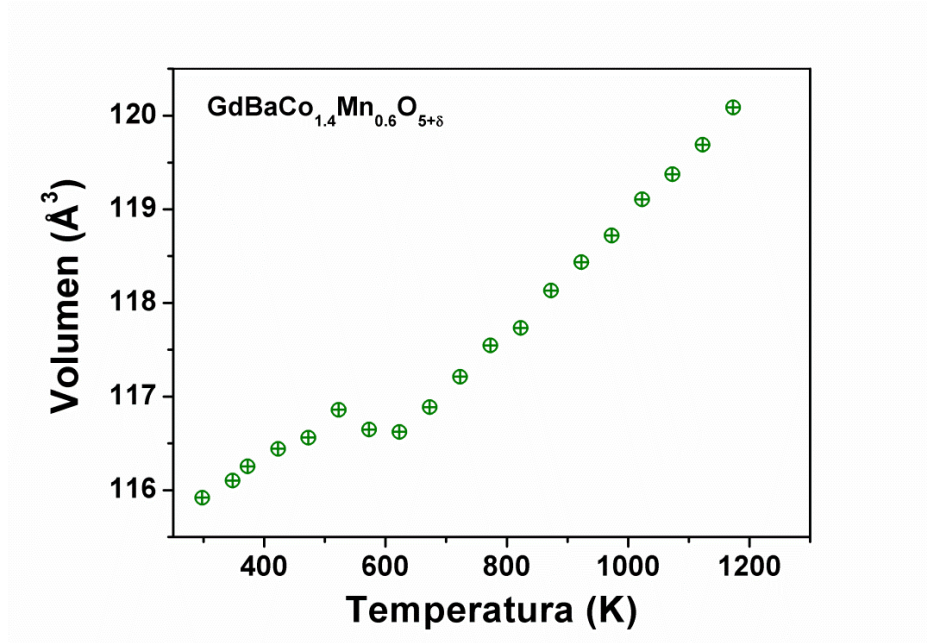


Figura 5.13 Variación del volumen de la celda unidad con la temperatura de  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$

En la figura 5.14 están representados los resultados de los TEC de diferentes fases del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  en dos márgenes de temperatura (entre 298 y 523 K y entre 573 y 1173 K). En general, los valores promedio de los coeficientes de expansión térmicos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  disminuyen con el aumento en el contenido de Mn desde  $20.03 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  para  $x = 0$  a  $16.85 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  para  $x = 1.0$  y  $11.59 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  para  $x = 2$ . Puesto que los coeficientes de expansión térmica tienen dos contribuciones, una asociada a las vibraciones atómicas y la otra relacionada con el contenido en oxígeno, el TEC disminuye a medida que el compuesto sufre menor variación en el contenido en oxígeno con la temperatura.

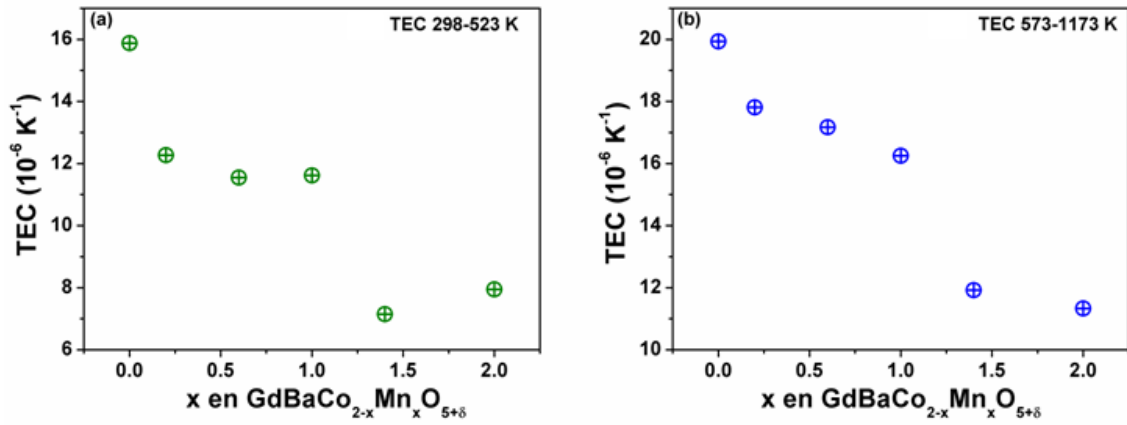


Figura 5.14 TEC en función del contenido en Mn para  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  en el rango de temperaturas 298-523 K y 573-1173 K.

#### 5.4.3 Medidas de Impedancia Compleja

En la figura 5.15 se muestran los espectros de impedancia a 650 °C de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  con diferente composición trasladados al origen con el fin de realizar una mejor comparación. Se observa un aumento de la resistencia de polarización a medida que aumenta el contenido en Mn.

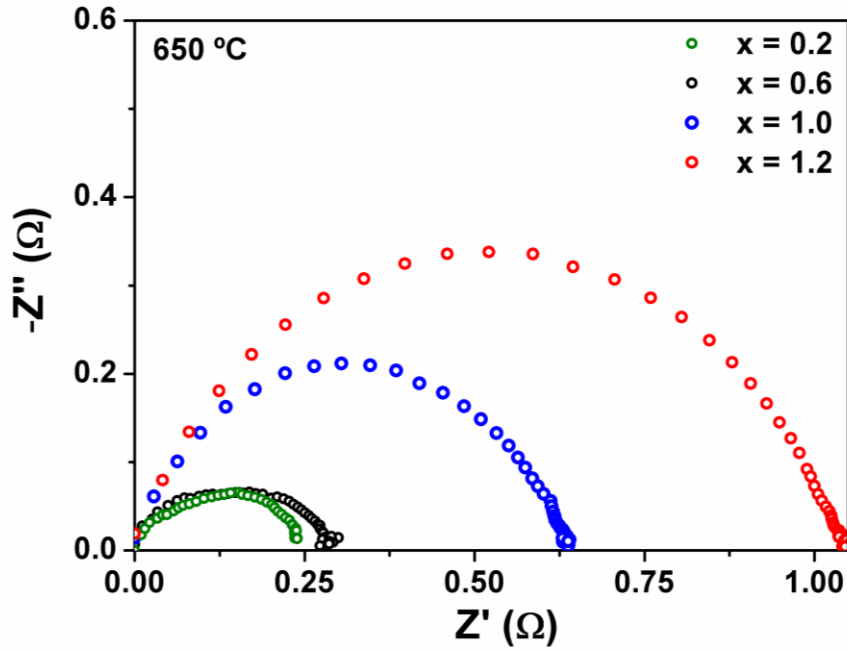
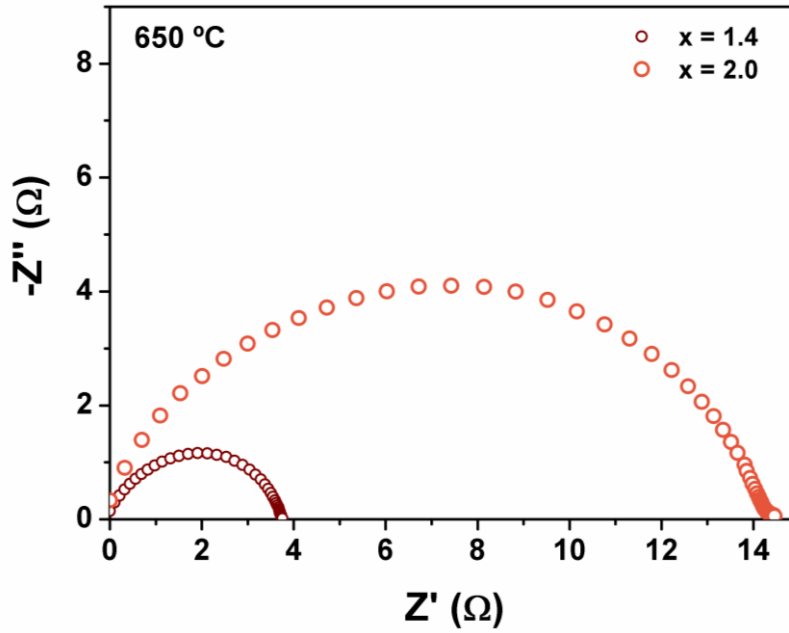


Figura 5.15 Espectros de impedancia compleja medidos en aire a 650 °C de celdas simétricas el  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ : CGO/CGO/CGO  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0.2, 0.6, 1.0$  y  $1.2$ )



**Figura 5.16** Espectros de impedancia compleja medidos en aire a 650 °C de celdas simétricas el  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}:\text{CGO}/\text{CGO}/\text{CGO}$   $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 1.4$  y  $2.0$ )

En la figura 5.17 se muestra la variación de la resistencia de polarización (ASR) con la temperatura, determinada a partir de los diagramas de impedancia compleja correspondientes, de celdas simétricas preparadas con óxidos de diferentes composiciones del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  como electrodos. El intervalo de temperaturas de medida es de 500 a 700 °C. Los valores de ASR de los óxidos de composición correspondiente a  $x = 0.2$  y  $0.6$  son ligeramente inferiores al valor obtenido en el GBCO-Aire e inferiores a  $0.15 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ , valor óptimo sugerido por Steele [8]. Cuando la sustitución de Co por Mn es del 50 % los valores de ASR aumentan ligeramente respecto del GBCO-Aire, aun así para una temperatura de 675 °C el valor obtenido de ASR es  $\approx 0.125$ . Por tanto, podemos considerar que estos tres óxidos pueden operar como cátodos en pilas de combustible tipo SOFC a temperaturas de trabajo comprendidas entre 500 y 700 °C [9]. Sin embargo, cuando la sustitución de Co por Mn es elevada ( $x \geq 1.4$ ), se observan valores de ASR superiores, lo que puede estar relacionado con que en estos compuestos no hay orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  y las vacantes aniónicas se distribuyen al azar en la estructura. Además, en estos óxidos el contenido en oxígeno es ligeramente superior. La tabla 5.3 recoge los datos de ASR a 650 °C. En la figura 5.18 se muestra cómo los valores de ASR aumentan con la pérdida del orden entre Gd y Ba.

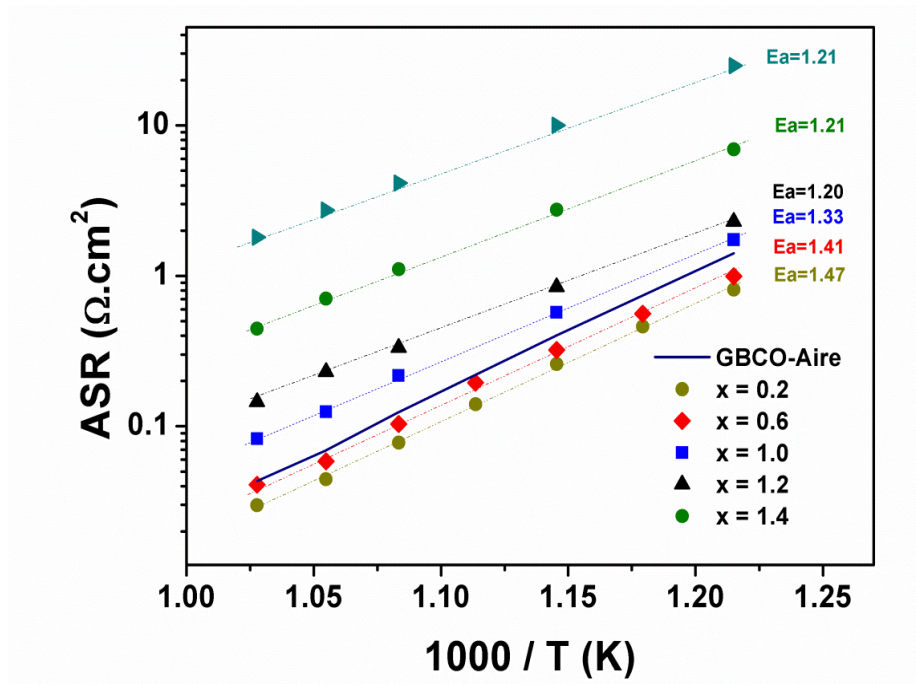


Figura 5.17 Representación Arrhenius de los valores de ASR medidos en aire en celdas simétricas  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}:\text{CGO}/\text{CGO}/\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}:\text{CGO}$  en el intervalo de temperaturas entre 500-700 °C.

Tabla 5.3 Valores de ASR para  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  para diferentes valores de x a 650° C

Composición	ASR (Ω.cm <sup>2</sup> )
GBCO-Aire	0.120
x = 0.2	0.078
x = 0.6	0.103
x = 1	0.210
x = 1.2	0.333
x = 1.4	1.10
x = 2	4.13

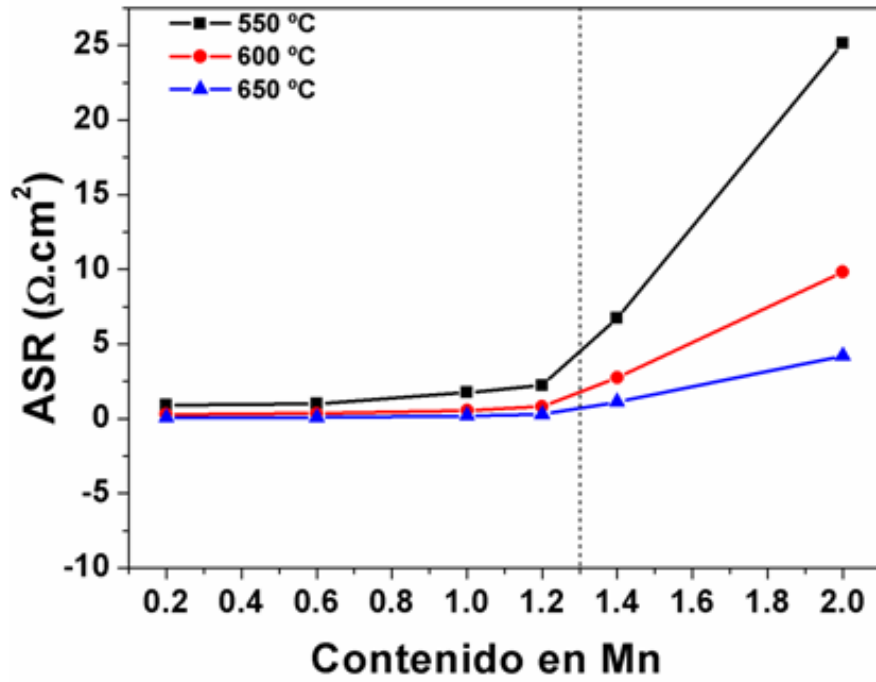


Figura 5.18 Valores de ASR en función del contenido en Mn para  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  a 550, 600 y 650 °C.

Los espectros de impedancia se pueden ajustar a un modelo circuital utilizando el software Zview [10]. En el rango de temperaturas entre 550 y 650 °C el modelo circuital utilizado se indica en la figura 5.19a-d, que muestra los diagramas de impedancia a 650 °C de celdas simétricas utilizando diferentes óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  en los electrodos. El circuito consiste en una inductancia,  $L$ , asociada a los cables de la celda electroquímica y del equipo, una resistencia óhmica en serie asociada a la resistencia total (bulk + intergrano) del electrolito ( $R_S$ ), y dos elementos en serie con componentes  $RQ$  en paralelo asociados a los procesos de electrodo. Los elementos  $(RQ)_{HF}$  y  $(RQ)_{LF}$  representan los procesos de alta y baja frecuencia, respectivamente. El proceso de alta frecuencia está relacionado con la transferencia de carga (conductividad de aniones óxido) en la interfase electrodo/electrolito y el proceso de baja frecuencia con el proceso de reducción de  $\text{O}_2$  en la superficie del electrodo y difusión de los aniones óxido en el electrodo [11][12].

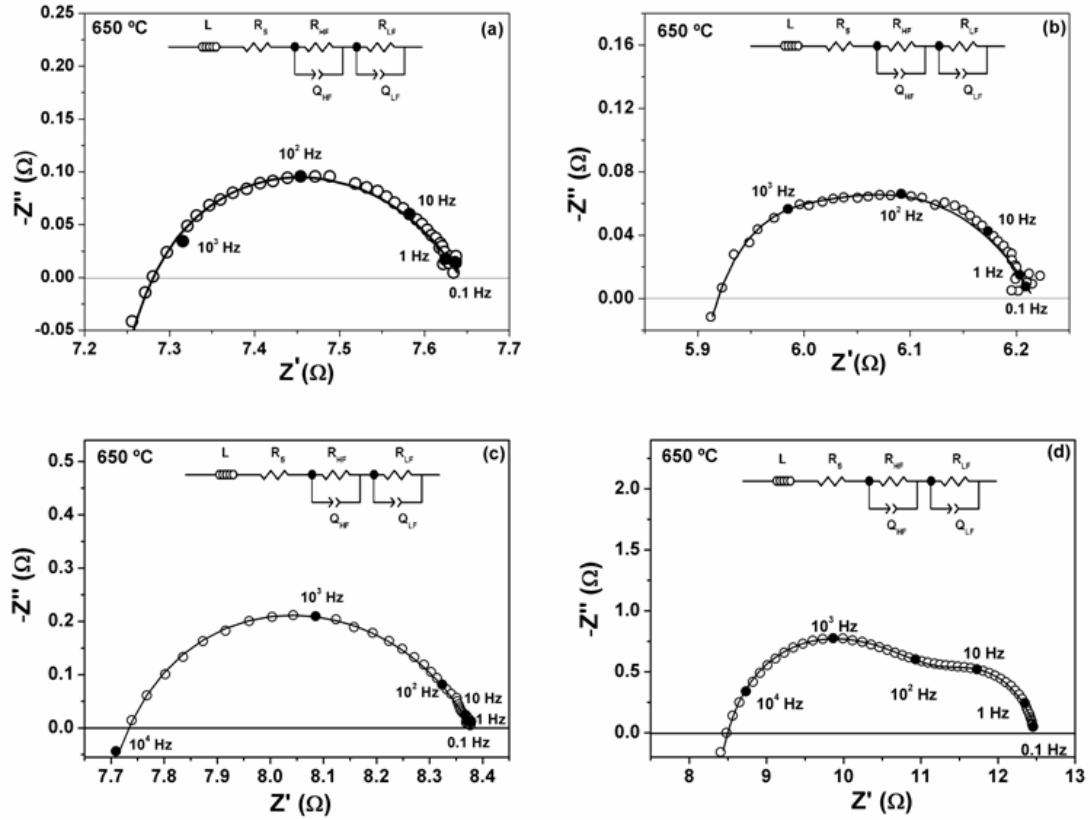


Figura 5.19 Espectros de impedancia en aire a 650 °C de celdas simétricas  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}:\text{CGO}/\text{CGO}/\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}:\text{CGO}$  correspondientes a  $x = 0.2$  (a),  $x = 0.6$  (b),  $x = 1.0$  (c) y  $x = 1.4$  (d). La línea sólida es el ajuste usando el circuito equivalente indicado.

#### 5.4.4 Caracterización Microestructural

En la figura 5.20 se muestran las imágenes de SEM de la sección transversal de la celda simétrica  $\text{GdBaCoMnO}_{5+\delta}:\text{CGO}/\text{CGO}/\text{GdBaCoMnO}_{5+\delta}:\text{CGO}$  tras la medida de resistencia de polarización. En las imágenes de SEM se observan las diferentes capas Ag/electrodo/electrolito. El análisis EDS-SEM confirmó que no se produjo inserción de Ag en el electrodo ni la formación de fases secundarias en la interfase electrodo/electrolito. También se observa en la imágenes una buena adherencia en la interfase electrodo/electrolito y un espesor medio en todas las muestras estudiadas de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ .



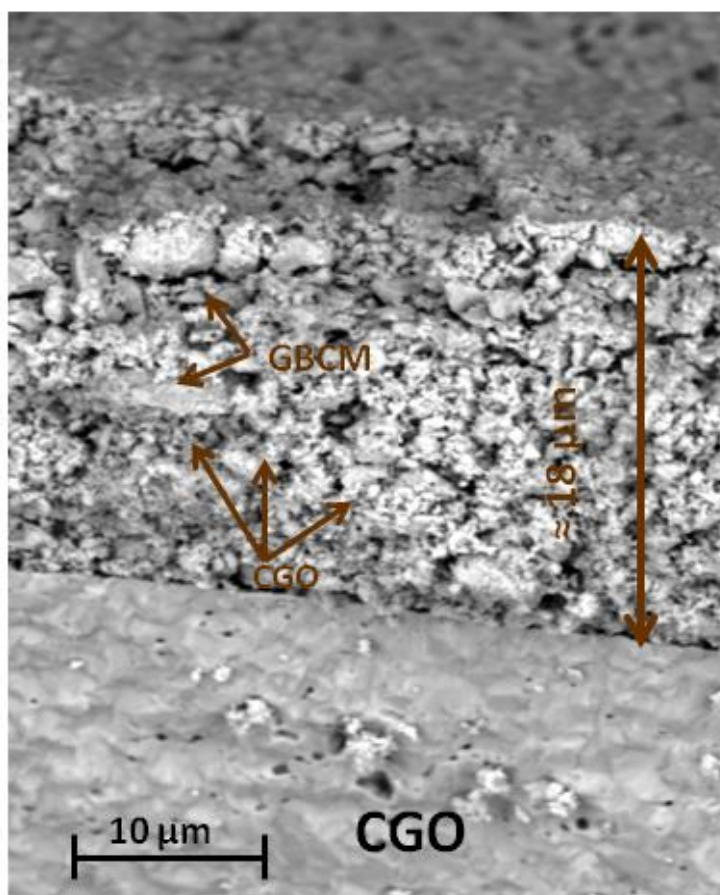


Figura 5.20 Imagen SEM de la interfase electrolito- electrodo-Ag

## 5.5 Síntesis y caracterización estructural de óxidos del sistema $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ preparados en argón

### 5.5.1 Síntesis

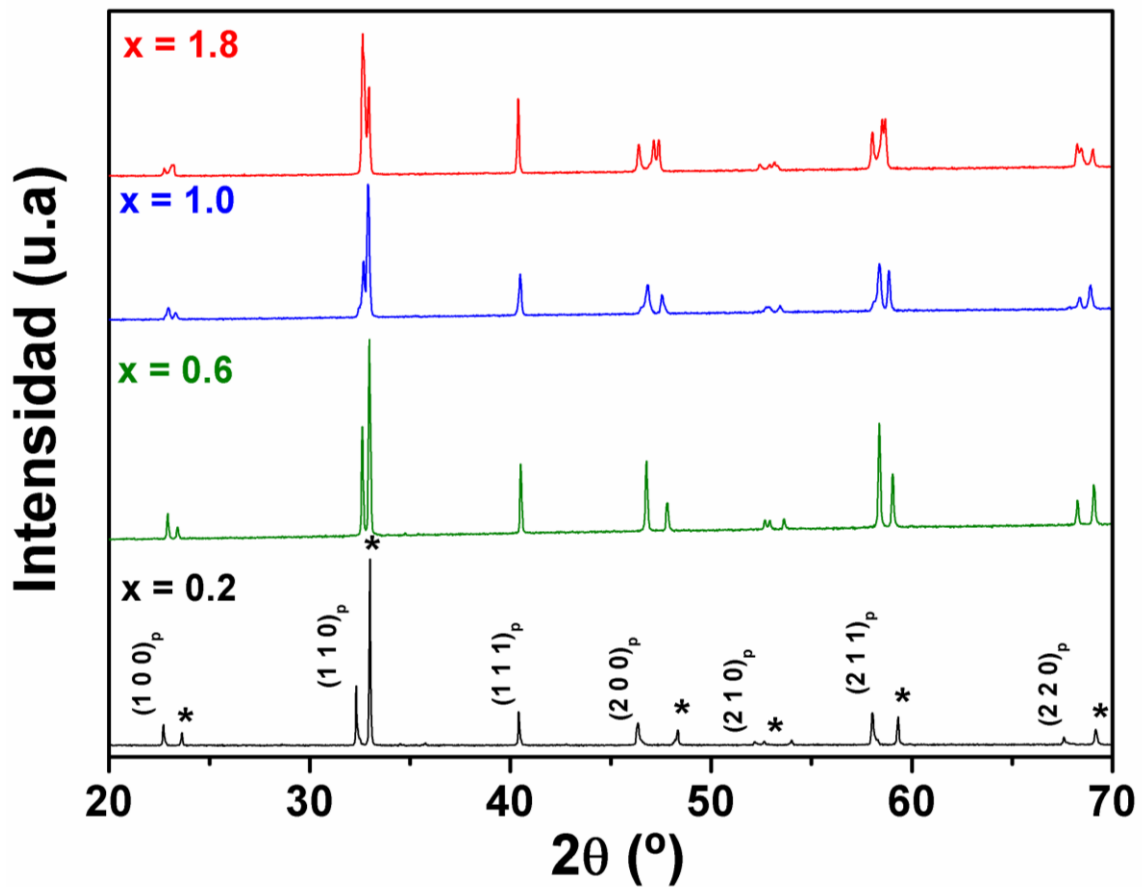
La síntesis se realizó según se explicó en el apartado 5.2 de este capítulo. Las cantidades estequiométricas de los compuestos de partida se molieron, homogeneizaron y se calentaron a 1000 °C durante 12 h para la descarbonatación del  $\text{BaCO}_3$ . Posteriormente, las muestras fueron molidas nuevamente, empastilladas y se calentaron entre 1250 °C y 1400°C empleando rampas de calentamiento/enfriamiento de 2.5 °C.min<sup>-1</sup>. Cada una de las etapas se realizó en atmosfera de argón.

### 5.5.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD)

En la figura 5.21 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de diferentes compuestos. En todos los diagramas aparecen reflexiones asociadas a la estructura de la perovskita cúbica, indicadas con una “p”, y reflexiones adicionales debidas a la



disminución de la simetría y/u orden de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ . Los diagramas de difracción de los óxidos con valores de  $x$  en el margen  $0 \leq x < 1.4$  son similares a los diagramas de los compuestos preparados en aire. Sin embargo, los diagramas de los óxidos con valores de  $x > 1.4$ , a diferencia de los de los compuestos preparados en aire, no se pueden indexar en base a una perovskita cúbica. Aparecen reflexiones adicionales pero no aparece claramente la reflexión a bajos ángulos correspondiente al orden laminar entre los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ .



**Figura 5.21** Diagramas de difracción de rayos X de compuestos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ . Las reflexiones correspondientes a la perovskita cúbica han sido indexadas con los correspondientes índices de Miller mientras que las reflexiones asociadas a una disminución de la simetría están indicadas con un asterisco.

### 5.5.3 Determinación del contenido en oxígeno

El contenido de oxígeno de los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ha sido determinado mediante valoraciones redox. Mediante la combinación los resultados

de contenido en oxígeno y los resultados de EELS para determinar el estado de oxidación medio del Mn, se determina el estado de oxidación medio del Co. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 5.4. Los contenidos en oxígeno de cada compuesto son similares a los de los óxidos de la misma composición preparados al aire.

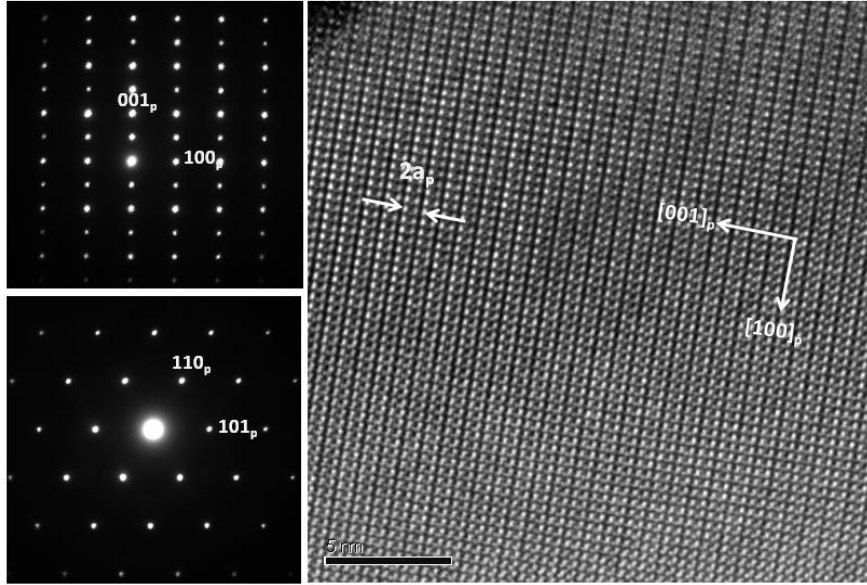
**Tabla 5.4 Contenido de oxígeno para  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ . Estados de oxidación del Mn determinados mediante espectroscopia EELS y estado de oxidación del Co deducido.**

Composición	$\delta$ (Valoración)	Estado oxidación Mn (EELS)	Estado oxidación Co
x = 0.2	0.12(2)	$4.0 \pm 0.1$	2.46
x = 0.6	0.22(4)	$3.89 \pm 0.1$	2.21
x = 1.0	0.40(4)	$3.80 \pm 0.07$	2.00
x = 2.0	0.75(3)	$3.29 \pm 0.03$	-

#### 5.5.4 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Al menos 50 cristales de cada compuesto fueron analizados mediante XEDS y presentaban una relación atómica de los metales de acuerdo con la composición nominal del óxido.

En la figura 5.21 se muestran, a modo de ejemplo, dos diagramas de SAED a lo largo de dos ejes de zona diferentes de un cristal de  $\text{GdBaCoMnO}_{5+\delta}$  y la imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona  $[010]_p$ . Los diagramas se han indexado de acuerdo con la estructura perovskita cúbica. Los óxidos con valores de x en el intervalo  $0 \leq x \leq 1.2$  presentan los mismos diagramas de SAED. En el diagrama de SAED a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  que se muestra en la figura 5.21a se observan reflexiones extra a  $G_p \pm 1/2 (001)_p^*$  asociadas al orden de los cationes  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ . A lo largo del eje de zona  $[-111]_p$  no se observan las reflexiones debidas a la inclinación de octaedros, lo que está de acuerdo con los bajos contenidos de oxígeno para estas fases. Las diferencias de contrastes de la imagen de HRTEM (Figura 5.21c) nos confirman la periodicidad  $2a_p$  a lo largo del eje c. La celda unidad que podemos deducir es  $a_p \times a_p \times 2a_p$ .

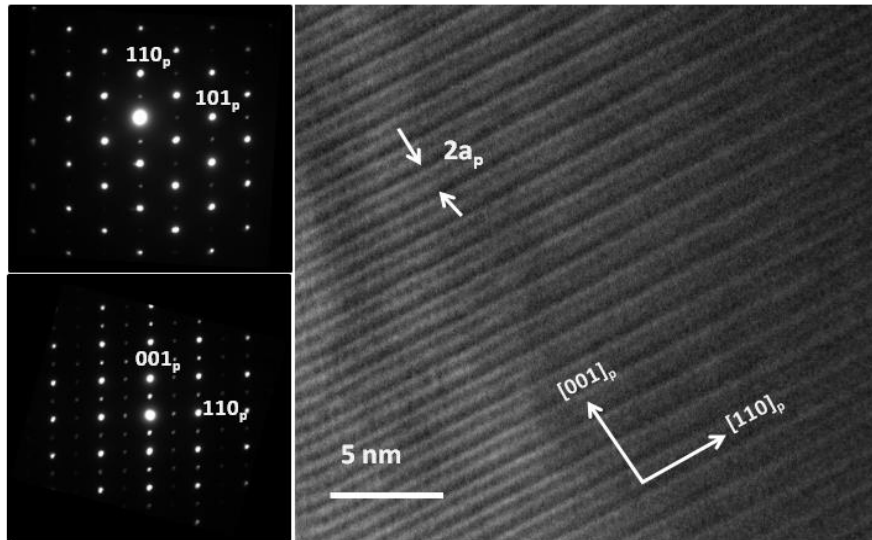


**Figura 5.22** Diagramas de SAED de un cristal de  $\text{GdBaCoMnO}_{5+\delta}$  a lo largo de los ejes de zona  $[010]_p$  (a) y  $[-111]_p$ . Imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  (c).

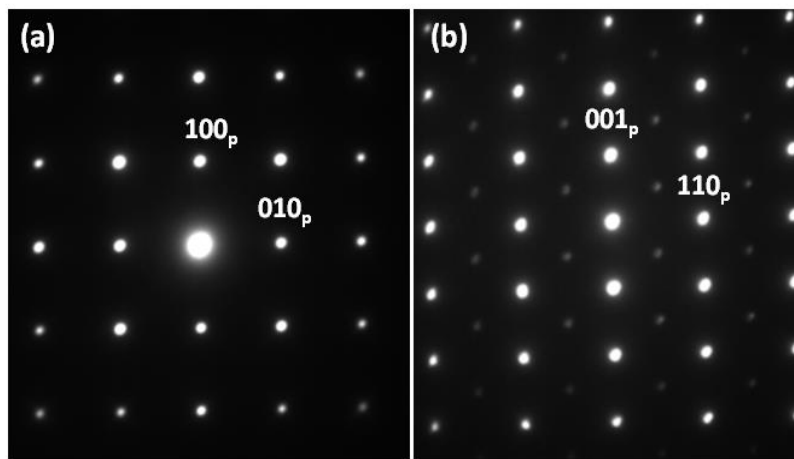
En la figura 5.23 se muestran los diagramas de SAED a lo largo de dos ejes de zona diferentes de un cristal de  $\text{GbBaCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_{5+\delta}$  y la imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona  $[-110]_p$ . Los diagramas se han indexado de acuerdo con la estructura perovskita cúbica. En los diagramas de SAED, además de las reflexiones extra a  $G_p \pm 1/2 (001)_p^*$  asociadas al orden catiónico entre  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , se observan reflexiones asociadas a la inclinación de los octaedros [13]. Esto está de acuerdo con el contenido de oxígeno para esta fase ( $\delta$  valores cercanos a 1), lo que indica que los átomos de Mn y Co se encuentran principalmente en coordinación octaédrica con los oxígenos, a diferencia de lo que observamos en las fases con menor contenido en Mn donde este tipo de reflexiones no aparecen. Las diferencias de contraste de la imagen de HRTEM nos confirman la periodicidad  $2a_p$ . En este caso, la celda unidad deducida es  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times 2a_p$  debida al orden de los cationes y a la inclinación de los octaedros. No obstante, para el óxido  $\text{GbBaCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_{5+\delta}$  se encuentran algunos cristales que indican desorden de los cationes. En la figura 5.24 se muestran dos diagramas de SAED de uno de estos cristales de  $\text{GbBaCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_{5+\delta}$ . No aparecen reflexiones a  $G_p \pm 1/2 (001)_p^*$  asociadas al orden catiónico entre  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ .

Para el óxido con  $x = 2$ , los resultados de SAED y HRTEM indican que todos los cristales presentan orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  [14].

Por tanto los resultados de SAED y HRTEM revelan importantes diferencias en la estructura cristalina de los compuestos con valores de  $x > 1.4$  preparados en argón. En estos compuestos, a diferencia de lo que ocurre cuando son preparados al aire, se observa orden laminar de los cationes.



**Figura 5.23** Diagramas de SAED de un cristal de  $\text{GdBaCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_{5+\delta}$  a lo largo de los ejes de zona  $[-111]_p$  (a) y  $[-110]_p$  (b). Imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona  $[-110]_p$  (c).



**Figura 5.24** Diagramas de SAED de un cristal de  $\text{GdBaCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_{5+\delta}$  a lo largo de los ejes de zona  $[001]_p$  (a) y  $[-110]_p$  (b).

## 5.6 Estabilidad térmica en aire

En la figura 5.25 se muestran los ATG en aire de cuatro óxidos del sistema. El comportamiento es similar al de los óxidos preparados en aire. Se observa un incremento de masa entre 200-400 °C debido a procesos de oxidación.. Por encima de esta temperatura los materiales comienzan a perder oxígeno y al enfriar vuelven a oxidarse. Las pérdidas de oxígeno al aumentar la temperatura son menores en los óxidos con mayor contenido en Mn. En todos los casos, tras un ciclo de calentamiento/enfriamiento, el contenido de oxígeno del material es significativamente superior con respecto al inicial excepto para el compuesto con  $x = 1.8$  que no sufre variaciones significativas en el contenido de oxígeno.

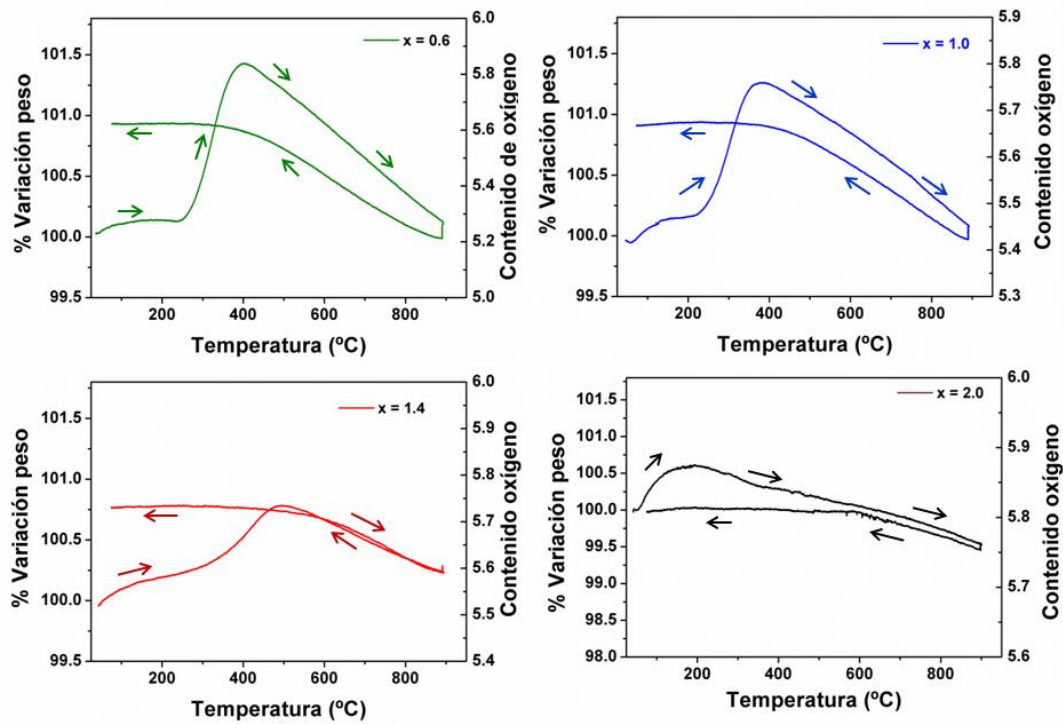


Figura 5.25 ATG en aire de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  preparados en argón con valores de  $x = 0.6$  (a),  $x = 1.0$  (b),  $x = 1.4$  (c) y  $x = 2.0$  (d)

## 5.7 Caracterización eléctrica

### *Medidas de conductividad total*

El comportamiento de la conductividad de al variar la temperatura de los óxidos sintetizados en argón es similar al de los óxidos preparados en aire, como se muestra en la figura 5.26, donde se representan los valores de conductividad en aire a diferentes temperaturas del óxido de composición correspondiente a  $x=1.0$  preparado en argón y al aire.

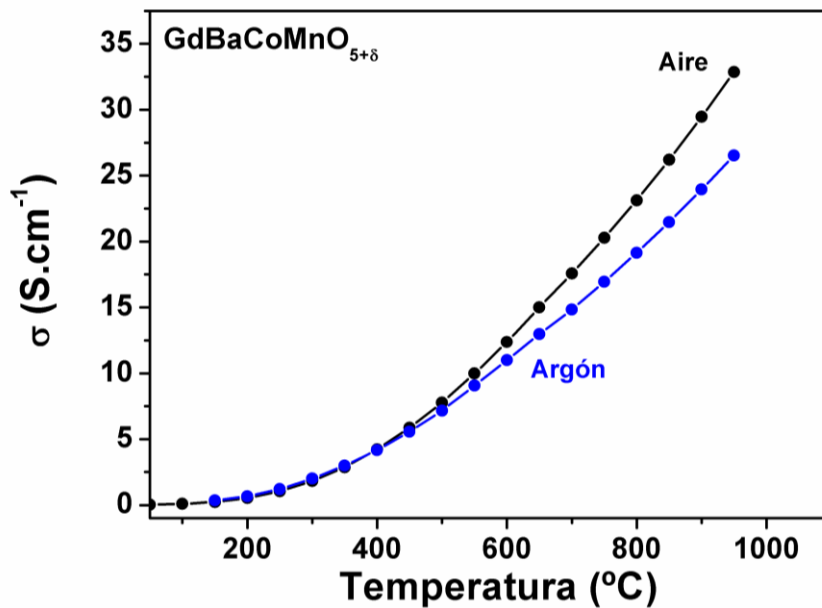


Figura 5.26 Dependencia de la conductividad con la temperatura de óxidos del sistema  $\text{GdBaCoMnO}_{5+\delta}$  preparado tanto en aire como en argón.

## 5.8 Caracterización electroquímica

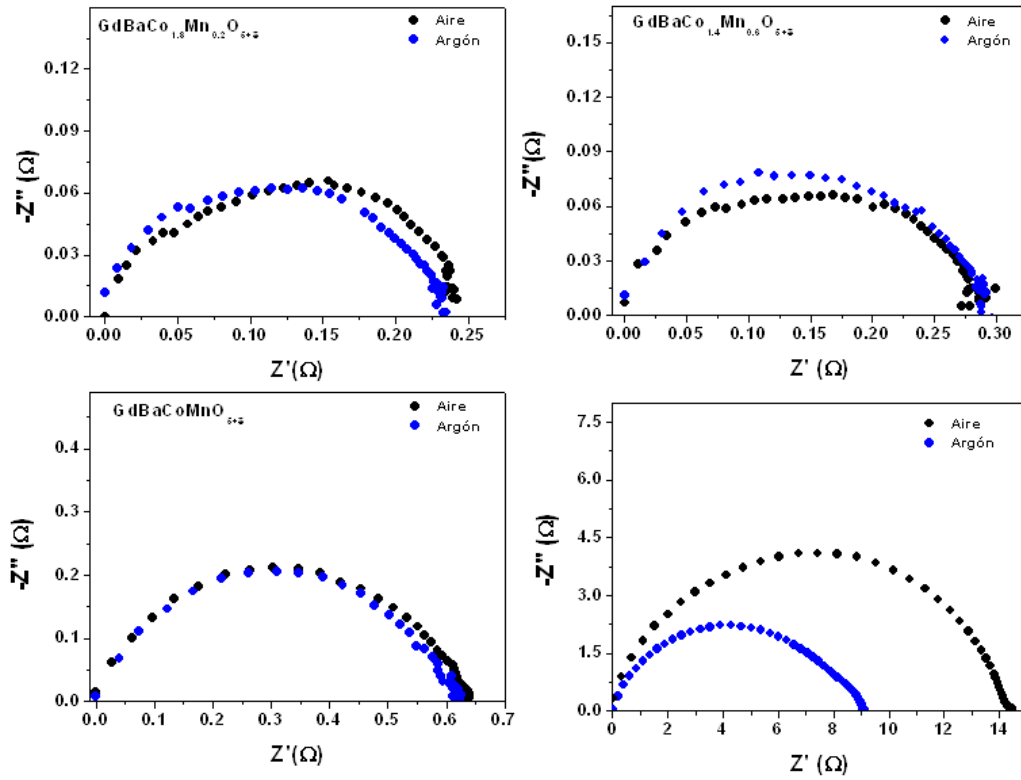
### *5.8.1 Medidas de Impedancia Compleja*

En la figura 5.27a-c se muestran los espectros de impedancia a 650 °C de celdas simétricas utilizando como electrodos óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  con composiciones correspondientes a valores de  $x = 0.2, 0.6, 1.0$  y  $2$  preparados en argón y al aire.

Las fases de composición correspondiente a valores de  $x$  en el margen  $0 \leq x \leq 1.2$  sintetizadas en atmósfera inerte, presentan valores de resistencia de polarización similares a los de las fases preparadas al aire debido a que no hay diferencias

significativas en el contenido de oxígeno ni en la estructura cristalina de los compuestos en función de la atmósfera de síntesis.

Por el contrario, las fases de composición correspondiente a valores de  $x > 1.4$  sintetizadas en atmósfera inerte, presentan valores de ASR inferiores a los de los compuestos preparados al aire debido probablemente a que, a pesar de poseer un contenido de oxígeno similar, la estructura cristalina es diferente. Los compuestos preparados en argón presentan orden laminar de los cationes, lo que favorece la colocación de las vacantes aniónicas en los planos  $(\text{GdO})_x$  y la conductividad de aniones óxido en estos planos.



**Figura 5.27** Espectros de impedancia compleja a 650 °C de óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  preparados en aire y argón con valores de  $x = 0.2$  (a),  $x = 0.6$  (b),  $x = 1.0$  (c) y  $x = 2.0$  (d)

En la figura 5.28 se observa la variación con la temperatura de los valores de ASR asociados a todos los procesos resistivos que se producen en el electrodo de célula simétricas con óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  preparados en argón. Para valores de  $x > 1.0$  la ASR aumenta de manera importante, de igual forma que con los óxidos preparados en aire, lo que en este caso debe estar relacionado únicamente con un descenso en la concentración de vacantes aniónicas y no con diferencias en la

estructura cristalina En la tabla 5.5 se resumen los valores de ASR a 650 °C. Los valores de ASR son superiores al GBCO-Ar pero, como ya se ha comentado anteriormente, la ASR de los óxidos de composición correspondiente a  $x = 0.2$  y 0.6 es ligeramente inferior al valor obtenido en el GBCO-Aire e inferior a  $0.15 \Omega.\text{cm}^2$ .

Los valores de TEC son similares a los de los compuestos preparados al aire de la misma composición.

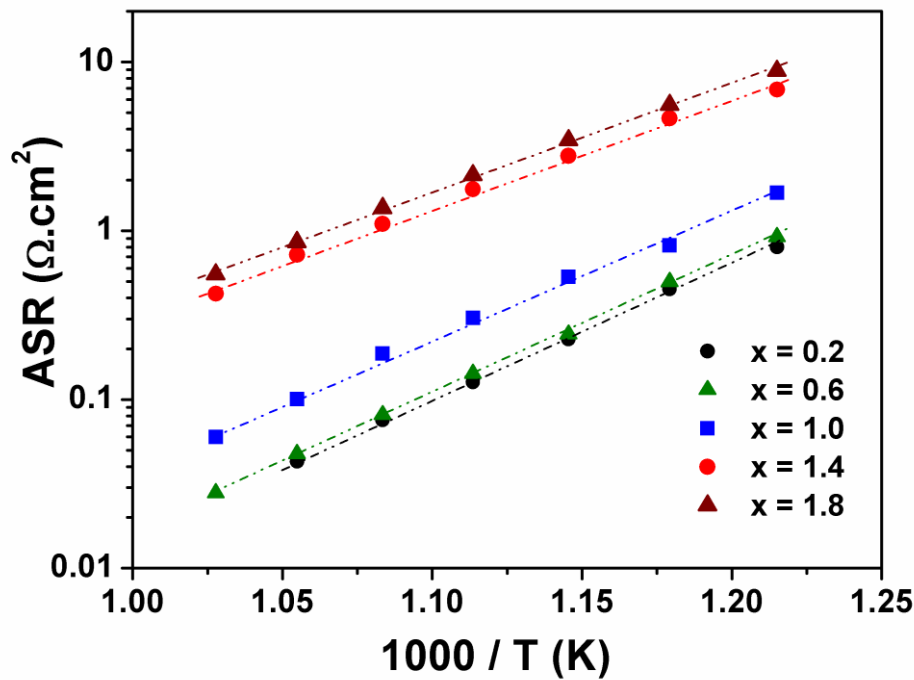


Figura 5.28 Representación Arrhenius de los valores de ASR medidos en aire en celda simétrica  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}/\text{CGO}/\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  en el intervalo de temperaturas entre 550-700 °C.

Tabla 5.5 Valores de ASR para  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  para diferentes valores de  $x$  a 650 °C

Composición	ASR ( $\Omega.\text{cm}^2$ )
GBCO-Ar	0.040
$x = 0.2$	0.075
$x = 0.6$	0.0812
$x = 1$	0.187
$x = 1.4$	1.09
$x = 1.8$	1.36
$x = 2$	2.89



## 5.9 Conclusiones

Se han preparado óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) mediante el método cerámico. La síntesis de estos compuestos se ha realizado al aire con un enfriamiento rápido para evitar la formación de fases secundarias o en atmósfera de argón. Se obtienen fases puras de óxidos  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x < 2$ ) en todo el margen de composición. Es decir, es posible la sustitución completa de Co por Mn.

Los óxidos de composición correspondiente a valores de  $x$  comprendidos en el margen  $0 \leq x < 1.4$  presentan orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  independientemente de las condiciones de síntesis (estructura cristalina con celda unidad  $a_p \times a_p \times 2a_p$ ). El contenido de oxígeno de los materiales también es independiente de las condiciones de síntesis. Las propiedades eléctricas y electroquímicas de los compuestos de la misma composición preparados bajo condiciones diferentes son similares.

Por el contrario, las condiciones de preparación de los materiales de composición correspondiente a  $x > 1.4$  influyen en la estructura cristalina y en las propiedades electroquímicas. Cuando la síntesis se realiza en atmósfera de argón se obtienen óxidos con orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ . Por el contrario, síntesis al aire da lugar a materiales sin orden catiónico. Los valores de ASR de células simétricas son inferiores cuando en los electrodos se utilizan materiales ordenados que cuando se utilizan los desordenados.

En general, los valores de ASR de células simétricas aumentan al aumentar el contenido en Mn de los materiales del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) utilizados como electrodos independientemente de las condiciones de síntesis. Por el contrario, los valores de los coeficientes de expansión térmicos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  disminuyen con el aumento en el contenido de Mn desde  $20.03 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  para  $x=0$  a  $11.59 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  para  $x=2$ .

Es de destacar que se han obtenido óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  que dan lugar a valores de ASR ligeramente inferiores al valor del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  preparado al aire ( $0.12 \Omega.\text{cm}^2$ ) y óxidos con valores inferiores a  $0.15 \Omega.\text{cm}^2$ . Por tanto, se trata de materiales potencialmente útiles como cátodos de pilas de combustible tipo IT-SOFC.

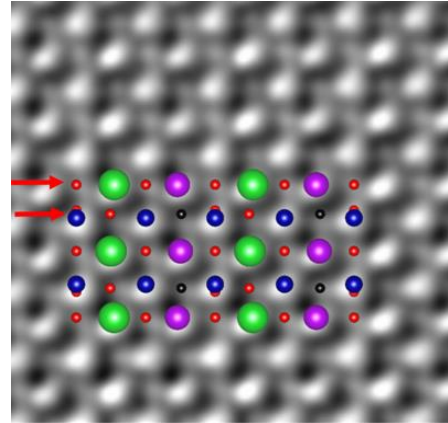
## 5.10 Referencias

- [1] T. Broux, M. Bahout, J. M. Hanlon, O. Hernandez, S. Paofai, A. Berenov, and S. J. Skinner, “High temperature structural stability, electrical properties and chemical reactivity of  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) for use as cathodes in solid oxide fuel cells” *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 17015–17023.
- [2] R. Raffaele, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, and P. E. Parris, “Transport anomalies in the high temperature hopping conductivity and thermopower of Sr-doped  $\text{La}(\text{Cr,Mn})\text{O}_3$ ” *Phys. Rev. B*, 43 (1991) 7991–7999.
- [3] S. R. Sehlin, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, “Electrical characterization of the  $(\text{La,Ca})(\text{Cr,Co})\text{O}_3$ ” *Solid State Ionics*, 78 (1995) 235–243.
- [4] D. P. Karim and A. T. Aldred, “Localized level hopping transport in  $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$ ” *Phys. Rev. B*, 20 (1979) 2255–2263.
- [5] G.F. Carini, H.U. Anderson, D.M. Sparlin and M.M. Nasrallah, “Electrical conductivity, Seebeck coefficient and defect chemistry of Ca-doped  $\text{YCrO}_3$ ” *Solid State Ionics*, 49 (1991) 233–243.
- [6] J. H. Kuo and H. U. Anderson, “Oxidation-Reduction Defect Structure, Behavior of Undoped and Sr-Doped  $\text{LaMnO}_3$ : Defect structure, electrical conductivity and thermoelectric power” *J. Solid State Chem.*, 87 (1990) 55–63.
- [7] J. W. Stevenson, M.M. Nasrallah, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, “Defect structure of  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ . I. Electrical Properties” *Journal of Solid State Chemistry*, 102 (1993) 175–184.
- [8] B. C. H. Steele, “Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes” *Solid State Ionics*, 86–88 (1996) 1223–1234.
- [9] A. J. Jacobson, “Materials for solid oxide fuel cells,” *Chem. Mater.*, 22 (2010) 660–674.
- [10] D. Johnson, ZView: a Software Program for IES Analysis, Version 2.9c, Scribner Associates, Inc., 2005.
- [11] S. B. Adler, “Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes,” *Solid State Ionics*, 111 (1998) 125–134.
- [12] S. B. Adler, “Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes” *Chem. Rev.* 104 (2004) 4791–4843.
- [13] A. Morata, S. García-Martín, and M. A. Alario-Franco, “New  $\text{La}_{2/3-x}\text{Sr}_x\text{Li}_x\text{TiO}_3$  Solid Solution: Structure, Microstructure, and  $\text{Li}^+$  Conductivity” *Chem. Mater.*, 15 (2003) 363–367.

- [14] D. Ávila-Brandé, G. King, E. Urones-Garrote, A. Llobet, and S. García-Martín, “Structural Determination and Imaging of Charge Ordering and Oxygen Vacancies of the Multifunctional Oxides  $\text{REBaMn}_2\text{O}_{6-\chi}$  (RE = Gd, Tb)” *Adv. Funct. Mater.*, 24 (2013) 2510-2517.

# Capítulo 6

---



En este capítulo se presenta el estudio de los sistemas  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ . El objetivo es sintetizar estos materiales con estructura perovskita doble, donde los átomos de Gd y Ba se encuentren ordenados de forma laminar, es decir la misma estructura que presentan las cobaltitas  $\text{ReBaCo}_{2-x}\text{B}'_x\text{O}_{5+\delta}$ , con objeto de mejorar las propiedades de estos materiales en el uso como cátodos. Se compara la estructura cristalina y las propiedades eléctricas y electroquímicas de los materiales con orden catiónico con las de los materiales desordenados. Por otro lado, la preparación de materiales que no contengan Co tiene como objetivo la disminución en los coeficientes de expansión térmica manteniendo bajos valores de resistencia de polarización [1][2].

## 6.1 Síntesis y caracterización estructural

### 6.1.1 Síntesis y difracción de rayos X en polvo (XRD)

Óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) han sido preparado mediante el método cerámico al aire. Para la síntesis de las muestras policristalinas se utilizaron como productos de partida el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%) y el  $\text{BaCO}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%). El  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  se mantuvo a 900 °C durante 10 horas antes de pesarlo, ya que a temperatura ambiente tiende a carbonatarse. Las cantidades estequiométricas de los compuestos de partida se molieron y homogeneizaron, se calentaron a 1000 °C durante 12 h en aire para la descarbonatación del  $\text{BaCO}_3$  y posteriormente se realizaron los siguientes tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (1400-1500 °C), dependiendo del contenido de Mn, hasta la obtención de fases puras:

- para  $0 \leq x < 0.4$  es necesario emplear temperaturas de síntesis de 1500 °C en repetidos tratamientos térmicos y siempre realizar un enfriamiento rápido para evitar la formación de  $\text{BaMnO}_3$  como fase secundaria.
- para  $0.4 \leq x < 0.6$  la temperatura de síntesis es de 1400 °C. Al ir disminuyendo el contenido de Mn ya no es necesario realizar un enfriamiento rápido, la rampa utilizada fue de 2 °C min<sup>-1</sup>.
- para  $x > 0.6$  se observan reflexiones nuevas indicadas en el diagrama de rayos X con un ●, que no corresponden con la fase deseada. Mediante el uso del software X'Pert HighScore Plus se identificó esta fase secundaria como  $\text{GdFeO}_3$ .

En la figura 6.1 se representan los diagramas de difracción de rayos X de varios óxidos

del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  con diferente composición. En los diagramas de difracción de rayos X se observa que para valores de  $x \leq 0.6$  se obtienen fases puras, mientras que para valores de  $x > 0.6$  comienza la formación de  $\text{GdFeO}_3$  como fase secundaria, indicada en el diagrama con un •. Los diagramas son característicos de la estructura perovskita cúbica, no se observa ninguna reflexión asociada al orden de los cationes. Los diagramas de difracción se pueden indexar en base a una celda unidad cubica  $a_p \times a_p \times a_p$  ( $a_p$  es el parámetro reticular de la perovskita ideal) y con grupo espacial  $\text{Pm}3\text{m}$ . En la Figura 6.2 se muestra el ajuste de perfil del diagrama de difracción de rayos X del  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  a modo de ejemplo. A medida que aumenta el contenido de Fe, todas las reflexiones se desplazan hacia ángulos menores, es decir los parámetros de celda aumentan, por lo que el volumen aumenta. Los parámetros reticulares, determinados mediante ajuste de perfil de los diagramas de difracción de rayos X correspondientes, se recogen en la Tabla 6.1.

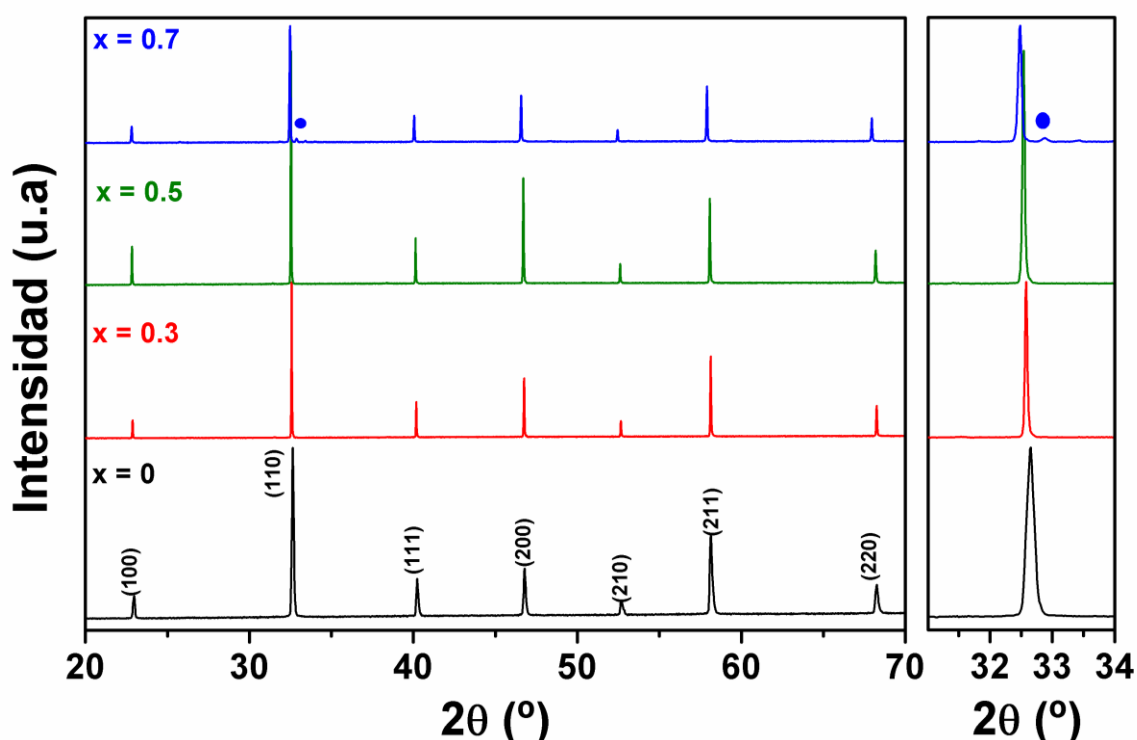


Figura 6.1 Diagramas de difracción de rayos X de óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  sintetizados al aire. Se indican los índices de Miller para cada reflexión.

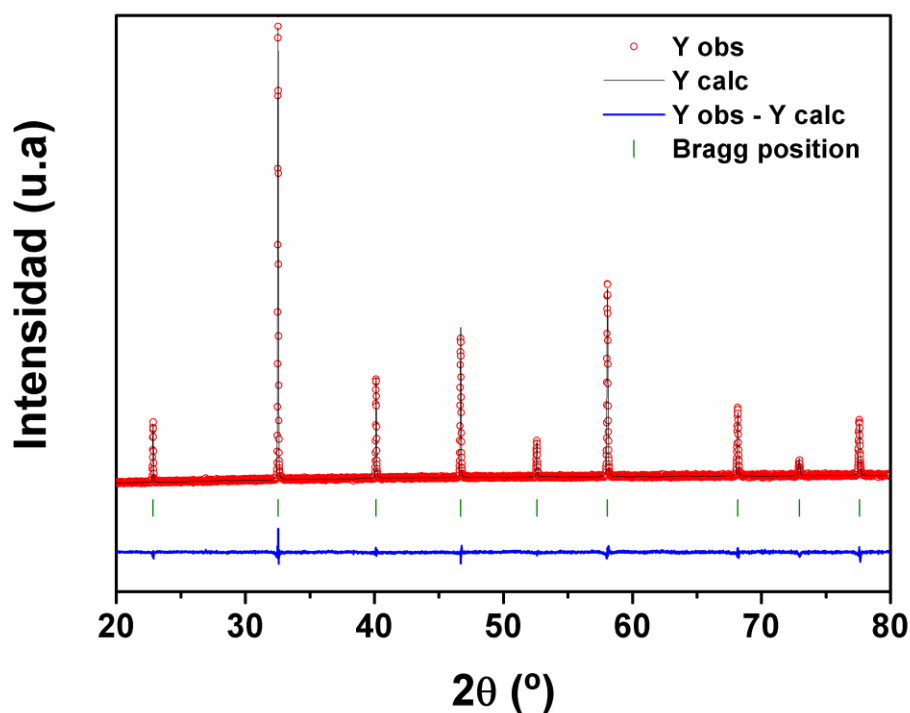


Figura 6.2 Ajuste del perfil del diagrama de difracción de rayos X del  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$

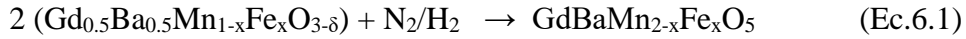
Tabla 6.1 Parámetros de red refinados de óxidos del sistema  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

$\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$	$a = b = c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$x = 0$	3.8817(1)	58.489(2)
$x = 0.1$	3.8829(1)	58.542(1)
$x = 0.2$	3.8839(1)	58.587(2)
$x = 0.3$	3.8843(1)	58.627(1)
$x = 0.4$	3.8859(1)	58.679(1)
$x = 0.5$	3.8880(1)	58.771(1)
$x = 0.6$	3.8912(1)	58.917(1)

Para la síntesis de las fases con orden de los átomos en las posiciones A de la estructura (Ba y Gd), hemos empleado diferentes condiciones dependiendo de la composición química de los cationes en la posición B:

- para  $x = 0$  el orden entre los cationes Gd y Ba se consigue realizando la síntesis desde el inicio en atmósfera de argón [3]. Los óxidos y carbonato de partida se tratan a 1000 °C durante 12 horas para su descarbonatación. A continuación la muestra se muele de nuevo, se empastilla y se calienta a 1300 °C durante 24 horas; finalmente se realiza un último tratamiento en corriente de  $\text{O}_2$  a 550 °C durante 12 horas para completar la reacción.

- para composiciones con valores de  $x \neq 0$  es necesario realizar la síntesis en dos pasos [4][5]. Partimos de las fases desordenadas y las reducimos en atmósfera de  $\text{N}_2/\text{H}_2$  a 675 °C durante 4 horas con rampas de calentamiento y enfriamiento muy lentas ( $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). El efecto de la corriente de  $\text{N}_2/\text{H}_2$  provoca la formación de vacantes aniónicas, lo que induce el orden en planos alternos de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ . Para completar la síntesis y conseguir un contenido de oxígeno estable se realiza un último tratamiento a 550 °C durante 12 horas en atmósfera de  $\text{O}_2$ :



Los diagramas de difracción de rayos X de diferentes óxidos del sistema  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  preparados en las condiciones anteriormente comentadas se muestran en la figura 6.3. En los diagramas de las tres composiciones preparadas se observa un máximo de difracción a bajos ángulos ( $2\theta \approx 11$ ) indicativo de orden laminar entre cationes. La intensidad de esta reflexión es muy débil ya que los factores de dispersión del Gd y Ba son parecidos. Además de las reflexiones características de la perovskita cúbica hay desdoblamiento de reflexiones que indican un cambio de simetría. Los diagramas de difracción no se pueden indexar en base a una estructura perovskita cúbica; se indexan en base a una celda unidad  $a_p \times b_p \times 2a_p$ .



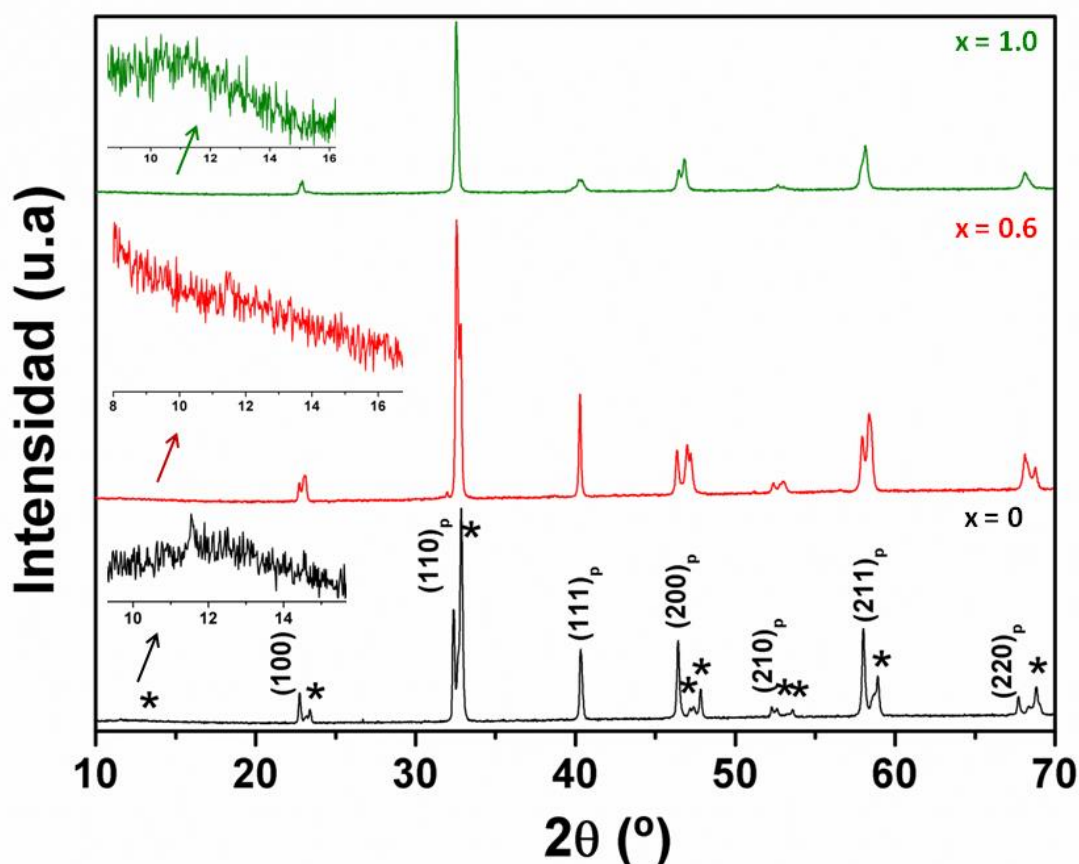


Figura 6.3 Diagrama de difracción de rayos X correspondientes al sistema  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

### 6.1.2 Determinación del contenido en oxígeno

Los contenidos de oxígeno se han determinado mediante ATG en atmósfera de  $\text{N}_2/\text{H}_2$ . Para determinar los estados de oxidación medios del Mn y del Fe se han realizado experimentos de EELS siguiendo el procedimiento propuesto por Schmid y Mader [6]. A partir de los resultados de EELS también se deduce el contenido de oxígeno en todas las fases sintetizadas, obteniéndose valores similares a los determinados por ATG. En la tabla 6.2 se resumen los estados de oxidación medios de Mn y Fe y el contenido de oxígeno de los materiales preparados bajo diferentes condiciones. En todos los casos se obtienen las fases con deficiencia en oxígeno respecto al estequiométrico y observamos que los estados de oxidación medios del Mn y del Fe son similares independientemente de la composición catiónica y procedimiento de síntesis y por lo tanto, la concentración de vacantes aniónicas también es similar. Es de esperar que las vacantes aniónicas se

localicen en los planos del Gd al igual que ocurre en los sistemas que presentan esta misma estructura con los cationes A ordenados en capas como en los sistemas  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [9] y  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [10]. Por tanto, la síntesis de los compuestos con una primera etapa en condiciones reductoras provoca el orden laminar de los átomos de Ba y Gd en la estructura pero no afecta significativamente al estado de oxidación de los átomos de Mn ni de Fe ni por tanto a la cantidad de vacantes aniónicas del óxido.

**Tabla 6.2 Contenido de oxígeno para  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$**

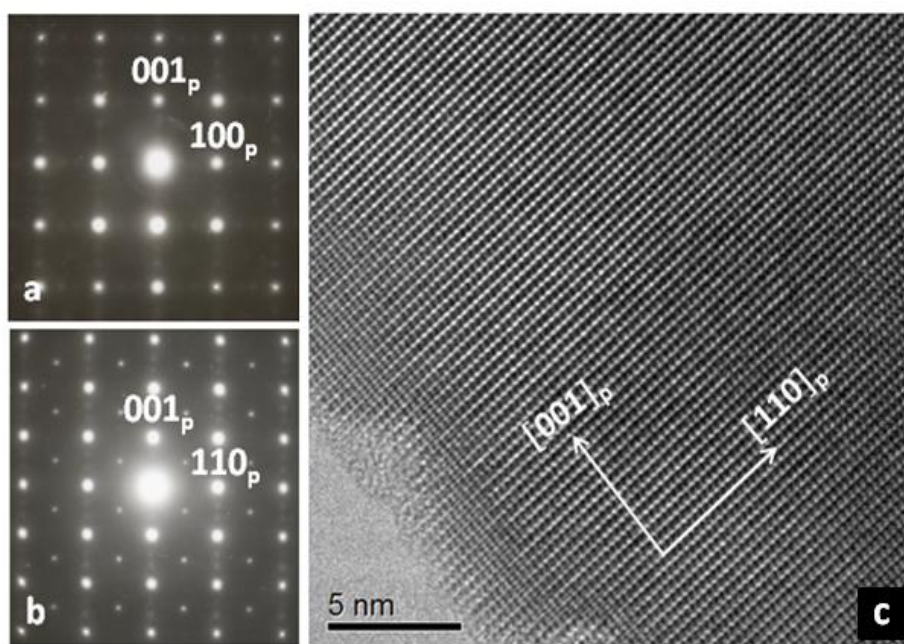
Condiciones síntesis	Estados de oxidación medios de Mn y Fe (EELS)	Contenido oxígeno
Aire	$\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}^{3.28+}\text{O}_{2.89}$	$\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{2.96}$
Argón	$\text{GdBaMn}_2^{3.29+}\text{O}_{5.80}$	$\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5.80}$
Air	$\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}^{3.32+}\text{Fe}_{0.3}^{2.90+}\text{O}_{2.82}$	$\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{2.87}$
Aire + $\text{H}_2/\text{N}_2 + \text{O}_2$	$\text{GdBaMn}_{1.4}^{3.40+}\text{Fe}_{0.6}^{2.96+}\text{O}_{5.77}$	$\text{GdBaMn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5.80}$
Air	$\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}^{3.29+}\text{Fe}_{0.5}^{2.70+}\text{O}_{2.73}$	$\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{2.76}$
Aire + $\text{H}_2/\text{N}_2 + \text{O}_2$	$\text{GdBaMn}^{3.38+}\text{Fe}^{2.75+}\text{O}_{5.52}$	$\text{GdBaMnFeO}_{5.58}$

El radio de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en alto spin en coordinación VI y coordinación V, es 0.645 Å y 0.58 Å respectivamente, mientras que el de los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  en coordinación VI es 0.645 Å (alto spin) y 0.53 Å respectivamente. El radio de los  $\text{Fe}^{2+}$  que se forman es de 0.78 Å (altos spin) [5]. La sustitución del Mn por Fe no produce variaciones importantes en el estado de oxidación del Mn, por tanto el aumento de la celda unidad se debe al mayor tamaño de los radios iónicos del  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  respecto al tamaño de los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ .

### 6.1.3 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Al menos 50 cristales de cada compuesto fueron analizados mediante XEDS y presentaban una relación atómica de los metales de acuerdo con la composición nominal del óxido.

En la figura 6.4 se muestran, a modo de ejemplo, los diagramas de SAED a lo largo de dos ejes de zona diferentes de un cristal de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  preparado al aire y una imagen de HRTEM del eje de zona  $[-110]_p$ . Todos los diagramas de SAED de los compuestos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$   $0 \leq x \leq 0.6$  preparados al aire son similares. Los diagramas han sido indexados de acuerdo con la estructura de perovskita cúbica. Los diagramas muestran las reflexiones características de la perovskita; no se observan reflexiones asociadas al orden laminar de los cationes, aunque sí se aparecen reflexiones en  $G_p \pm 1/2(111)_p^*$  asociadas probablemente a la inclinación de los octaedros [7]. También se observan reflexiones de muy baja intensidad y difracción difusa a lo largo de la dirección  $[001]_p$ , debido posiblemente a efectos de orden local en nanodominios de vacantes aniónicas. La imagen de HRTEM a lo largo de  $[-110]_p$  es la característica de la estructura tipo perovskita. Por tanto, la celda unidad que se deduce es  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$  pero debida a la inclinación de los octaedros, no al orden laminar de los cationes.

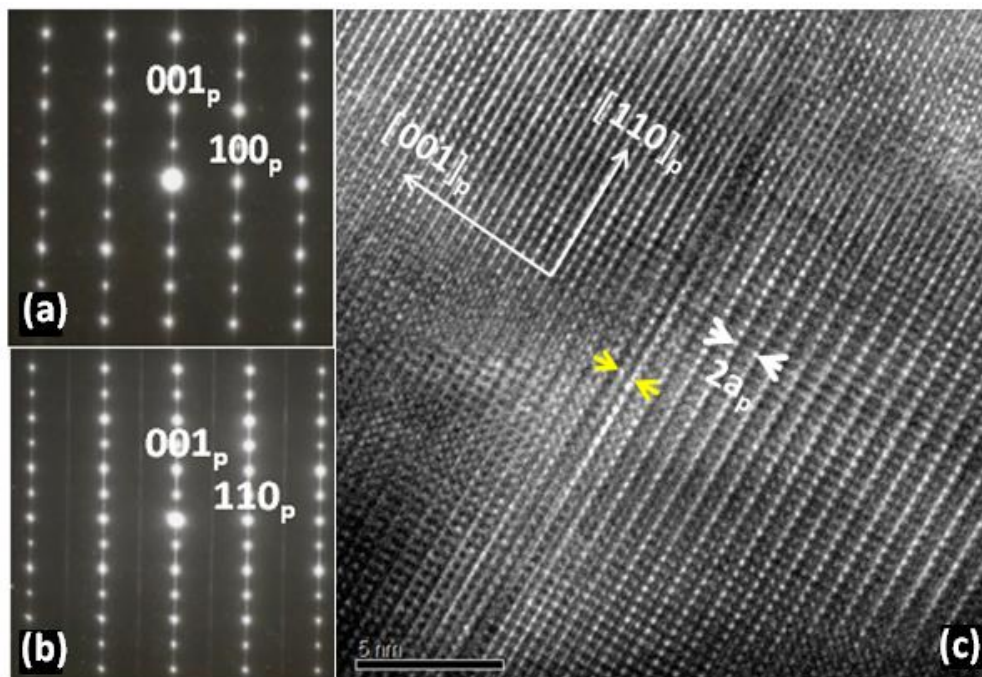


**Figura 6.4** Diagramas de SAED de un cristal de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  a lo largo de los ejes de zona  $[010]_p$  (a) y  $[-110]_p$  (b). Imagen de HRTEM de un cristal de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  obtenida a lo largo del eje de zona  $[-110]_p$  (c).

Los diagramas de SAED de los óxidos preparados en condiciones reductoras, a diferencia de los de los óxidos preparados en aire, sí presentan reflexiones asociadas al orden laminar de los cationes. Las imágenes de HRTEM correspondientes confirman el orden catiónico. En el compuesto  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ , tanto los diagramas de SAED como las correspondientes imágenes de HRTEM, indican que la estructura cristalina se describe con una celda unidad  $\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$  debido a la combinación del orden laminar de los átomos de Gd y Ba con el orden de cargas  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  [3].

Cuando sustituimos parte del Mn por Fe se mantiene el orden laminar de los átomos de Ba y Gd pero desaparece el orden de cargas. Se ha realizado un estudio detallado mediante SAED, HRTEM, STEM y EELS del compuesto  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$ . En la figura 6.5 se presentan diagramas de SAED a lo largo de dos ejes de zona diferentes y la imagen de HRTEM correspondiente al eje de zona  $[-110]_p$ . En los diagramas de SAED de la figura 6.5a-b, además de las reflexiones de la perovskita, se observan reflexiones a  $G_p \pm 1/2(001)_p^*$  que provocan que la celda unidad se doble a lo largo del eje c mientras que en la imagen de HRTEM las diferencias de contraste nos indican una periodicidad  $2a_p$  a lo largo de la dirección  $[001]_p$ . Las reflexiones de superestructura observadas en SAED y la periodicidad  $2a_p$  a lo largo de la dirección  $[001]_p$  que se observa en HRTEM son debidas probablemente al orden entre los cationes  $\text{Gd}^{3+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ . Hemos encontrado los mismos resultados de SAED y HRTEM para el resto de compuestos preparados en las mismas condiciones.

Para confirmar que la periodicidad  $2a_p$  se debe a este fenómeno de orden se realizaron experimentos de HAADF-STEM en combinación con análisis de EELS.



**Figura 6.5** Diagramas de SAED de un cristal de  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$  a lo largo de los ejes de zona  $[010]_p$  (a) y  $[-110]_p$  (b). Imagen HRTEM de  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$  obtenidas a lo largo del eje de zona  $[-110]_p$  (c)

En la figura 6.6 se muestran imágenes de HAAD-STEM a lo largo de los ejes de zona  $[010]_p$  y  $[-110]_p$ . La diferente intensidad de las capas  $(001)_p$  de átomos nos indica la existencia de orden catiónico en dichas capas a lo largo de la dirección  $[001]_p$ , dando lugar a una periodicidad  $2a_p$ . El perfil de intensidad a lo largo de la dirección  $[001]_p$  en ambas imágenes (Figura 6c-d) muestran también una periodicidad entre líneas de igual intensidad de 0.8 nm ( $2a_p$ ). Por tanto, se confirma el orden laminar de cationes a lo largo de esta dirección.

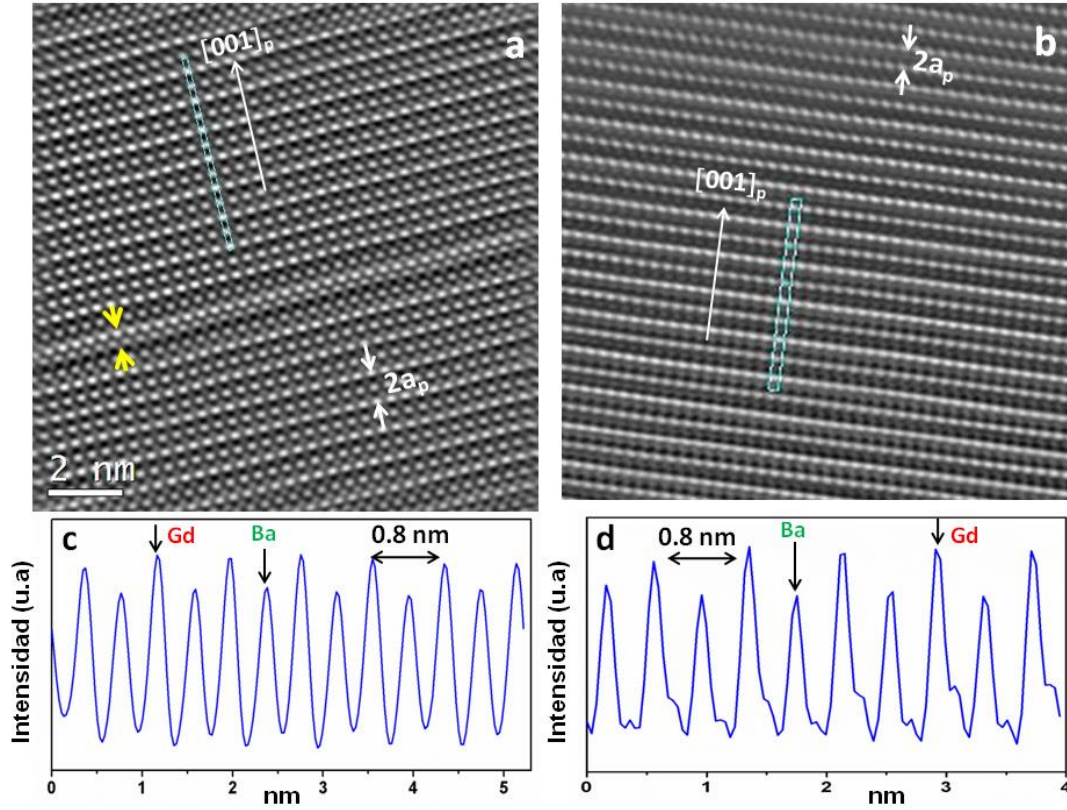
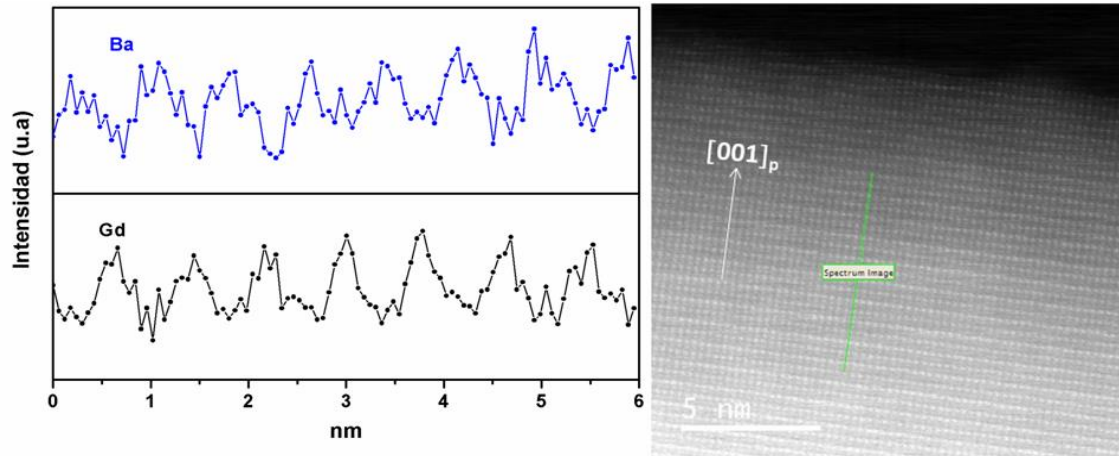


Figura 6.6 Imágenes de HAAD-STEM de un cristal de composición  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$  a lo largo de los ejes de zona  $[010]_p$  (a) y  $[-110]_p$  (b). Perfil de intensidades a lo largo de  $[001]_p$  de la imágenes de los ejes de zona  $[010]_p$  (c) y  $[-110]_p$  (d).

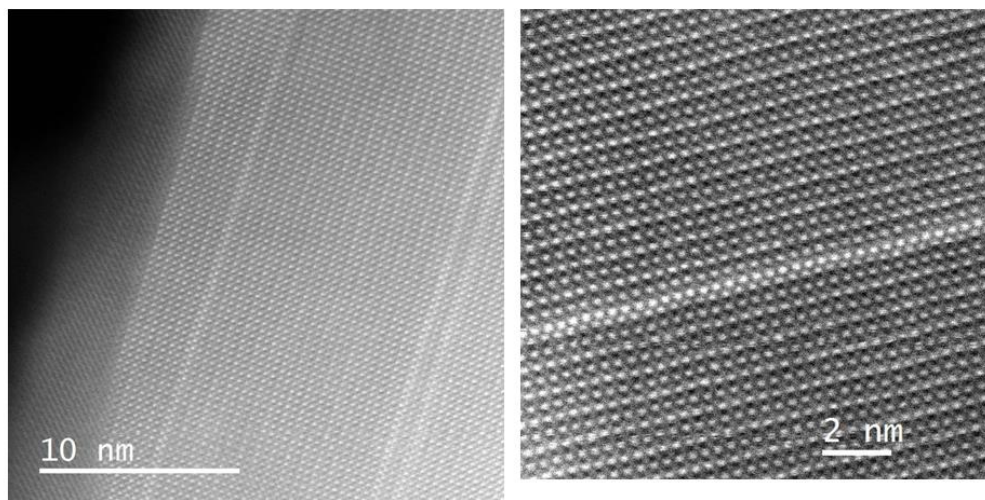
En la figura 6.7 se representa la variación de la intensidad de los bordes  $\text{Ba-M}_{4,5}$  y  $\text{Gd-M}_{4,5}$  obtenidos mediante EELS a lo largo de la dirección  $[001]_p$  en una imagen HAAD-STEM del eje de zona  $[010]_p$ . Esta variación de intensidad en las señales del  $\text{Ba-M}_{4,5}$  y  $\text{Gd-M}_{4,5}$  muestra que las capas de Gd (intensidad de contraste mayor) y las capas de Ba (intensidad de menor contraste) aparecen de forma alternada, es decir ordenadas a lo largo del eje c. Además, la separación entre los átomos Gd-Gd y Ba-Ba es de 0.8 nm es decir una periodicidad de  $2a_p$ . Estos resultados confirman el orden laminar entre los átomos de Gd y Ba a lo largo del eje c del cristal.





**Figura 6.7** Variación de la intensidad de los bordes Ba-M<sub>4,5</sub> y Gd-M<sub>4,5</sub> obtenidos mediante EELS a lo largo de la dirección [001]<sub>p</sub> (flecha blanca) en una imagen de HAAD-STEM a lo largo del eje de zona [010]<sub>p</sub> correspondiente a un cristal de  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$ .

Tanto en las imágenes de HRTEM como de HAADF-STEM se observan, frecuentemente, defectos de apilamiento de las capas. En las imágenes de las figura 6.5 c y Figura 6.6 a se ha señalado un defecto de este tipo con flechas amarillas. En la figura 6.8 se muestran dos imágenes de HAAD-STEM con diferentes aumentos a lo largo del eje de zona [010]<sub>p</sub> de un cristal que presenta dichos defectos. Se observa que en ciertas partes del cristal aparecen dos capas intensas consecutivas provocando por tanto una alteración en el ordenamiento de los cationes de la posición A. Estas dos capas corresponden a dos capas consecutivas de átomos de Gd.



**Figura 6.8** Imágenes de HAAD-STEM de un cristal de  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$  a lo largo del eje de zona [010]<sub>p</sub> realizadas a diferentes aumentos.

La formación de dichas capas de Gd de manera consecutiva se confirmó mediante estudios de EELS. En la figura 6.9 se muestran los mapas de EELS de Ba-M<sub>4,5</sub> y Gd-M<sub>4,5</sub> de dos zonas diferentes del cristal, una de las zonas donde observamos el orden catiónico Ba/Gd y otra zona del cristal donde se producen los defectos. Las imágenes también revelan que los átomos de Gd de la capa-defecto están desplazados  $(1/2\ 0\ 0)_p$  a lo largo de la dirección  $[001]_p$ .

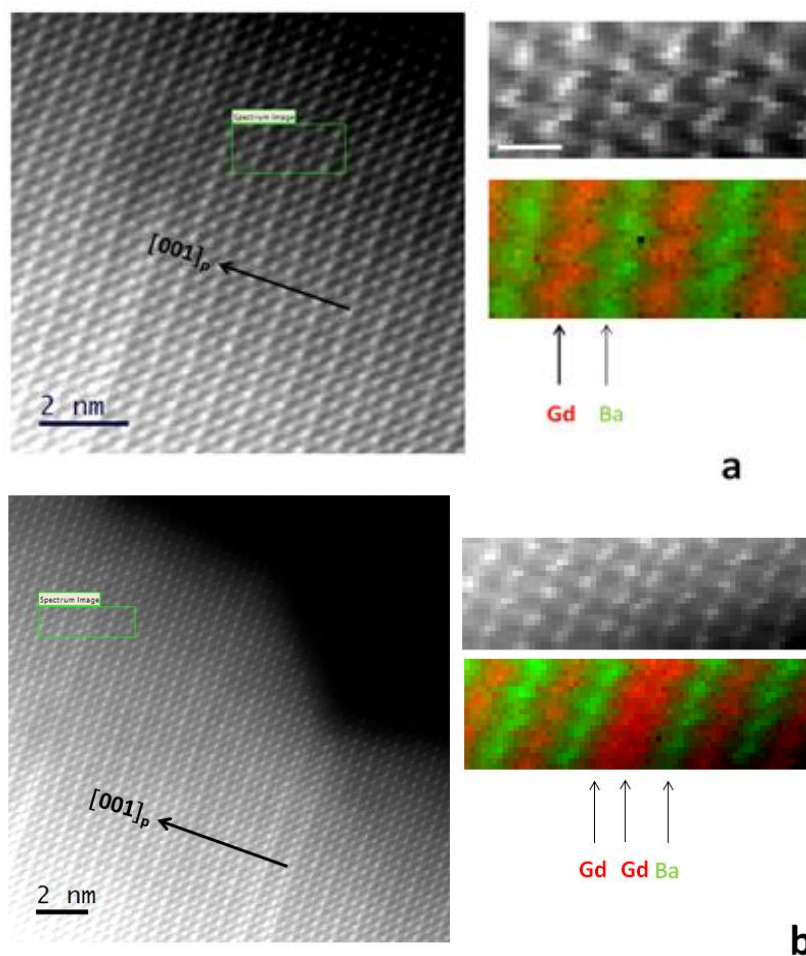


Figura 6.9 Mapas de EELS de Ba-M<sub>4,5</sub> y Gd-M<sub>4,5</sub> de dos zonas diferentes de un cristal de  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$  orientado a lo largo del eje de zona  $[010]_p$ : zona sin defectos (a), zona con defectos (b).

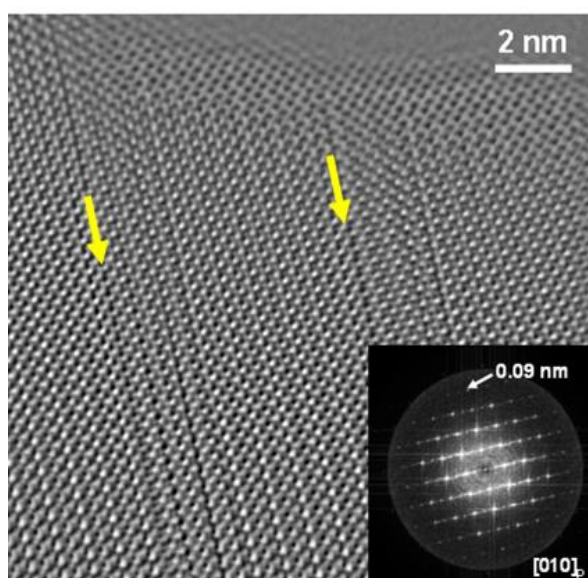
#### 6.1.4 EWR (*Exit Wave Reconstruction*)

Una vez que se conoce el contenido de oxígeno y por tanto la presencia de vacantes aniónicas, es fundamental conocer la localización de dichas vacantes de oxígeno para entender las propiedades físicas. Experimentos de EWR han permitido localizar las vacantes aniónicas en el compuesto  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  en los planos de  $(\text{GdO})_x$  [3]. Hemos realizado el mismo tipo de experimentos en el compuesto  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$ . La



proyección más apropiada para observar la colocación de las vacantes es a lo largo del eje de zona  $[010]_p$ , donde esperamos encontrar las columnas de las vacantes aniónicas en los planos  $(\text{GdO})_x$ .

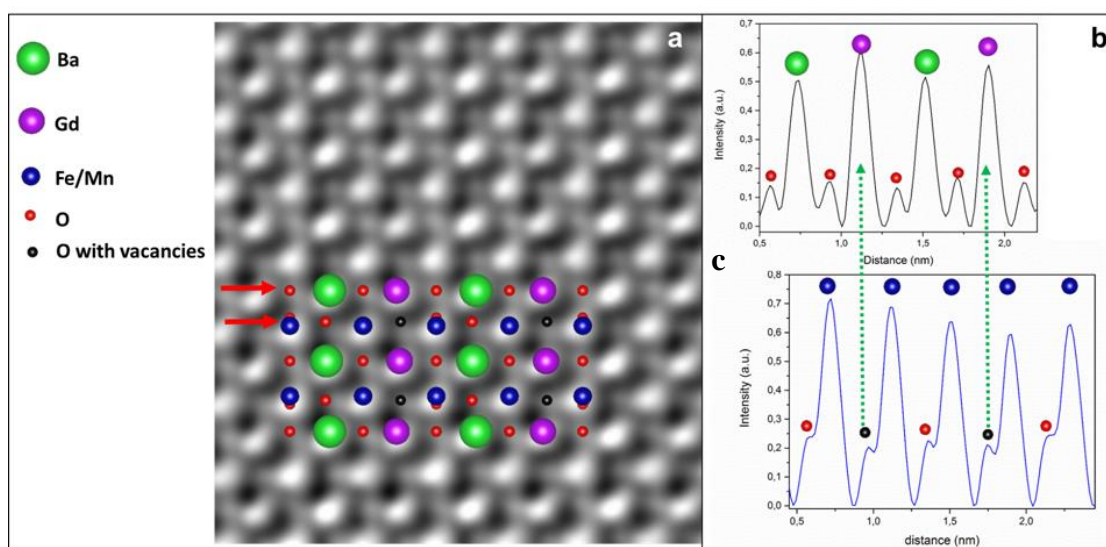
Mediante una cámara CCD de barrido lento se registró una serie focal de 20 imágenes con una disminución focal equidistante a lo largo del eje de zona  $[010]_p$ . La reconstrucción y corrección numérica para las aberraciones se realizaron utilizando el software IWFR. Las imágenes de fase de la onda de salida reconstruida se presentan en la figura 6.10. La transformada de Fourier de la imagen indica que se ha alcanzado el límite de resolución del microscopio (0.11 nm)



**Figura 6.10** Imagen reconstruida de un cristal de  $\text{GdBaMnFeO}_{5-\delta}$  a lo largo del eje de zona  $[010]_p$ . La IFFT muestra el límite de la información alcanzada después de la reconstrucción de la onda. Las flechas amarillas indican los defectos.

En la imagen reconstruida, los contrastes brillantes nos indican las posiciones de las diferentes columnas de átomos. Las señales más intensas corresponden a los átomos más pesados es decir los átomos que ocupan las posiciones A (Ba,Gd) y B (Mn,Fe), los contrastes más débiles están asociados a las columnas de oxígeno. La figura 6.11a muestra el perfil de intensidades a lo largo de la dirección  $[001]_p$  de la imagen reconstruida a lo largo del eje de zona  $[010]_p$ . Se observa el orden catiónico entre el Gd y el Ba a lo largo de dicha dirección donde los picos de mayor intensidad corresponden a columnas de átomos de Gd/O y los de menor intensidad a columnas de átomos de Ba/O. Estos resultados coinciden con la disposición atómica que deducimos a partir de las imágenes de HAAD-STEM, donde se comprobó la existencia de orden laminar a lo

largo del eje c de los cationes de la posición A. Los picos correspondientes al oxígeno son los de menor intensidad. En el perfil de intensidad de la figura 6.11c, realizado sobre las columnas de átomos (Mn/Fe)/O y O a lo largo de la dirección  $[001]_p$ , los picos de mayor intensidad corresponden indistintamente a columnas (Mn/Fe)/O y los picos de menor intensidad se asocian a las columnas de oxígeno, que en este caso no presentan la misma intensidad. La intensidad de las columnas de átomos de O próximas a columnas de átomos de Gd/O presentan una intensidad menor que las que se sitúan próximas a las columnas de Ba/O, lo que indica que las vacantes de oxígeno se sitúan en los planos  $(\text{GdO})_x$ .



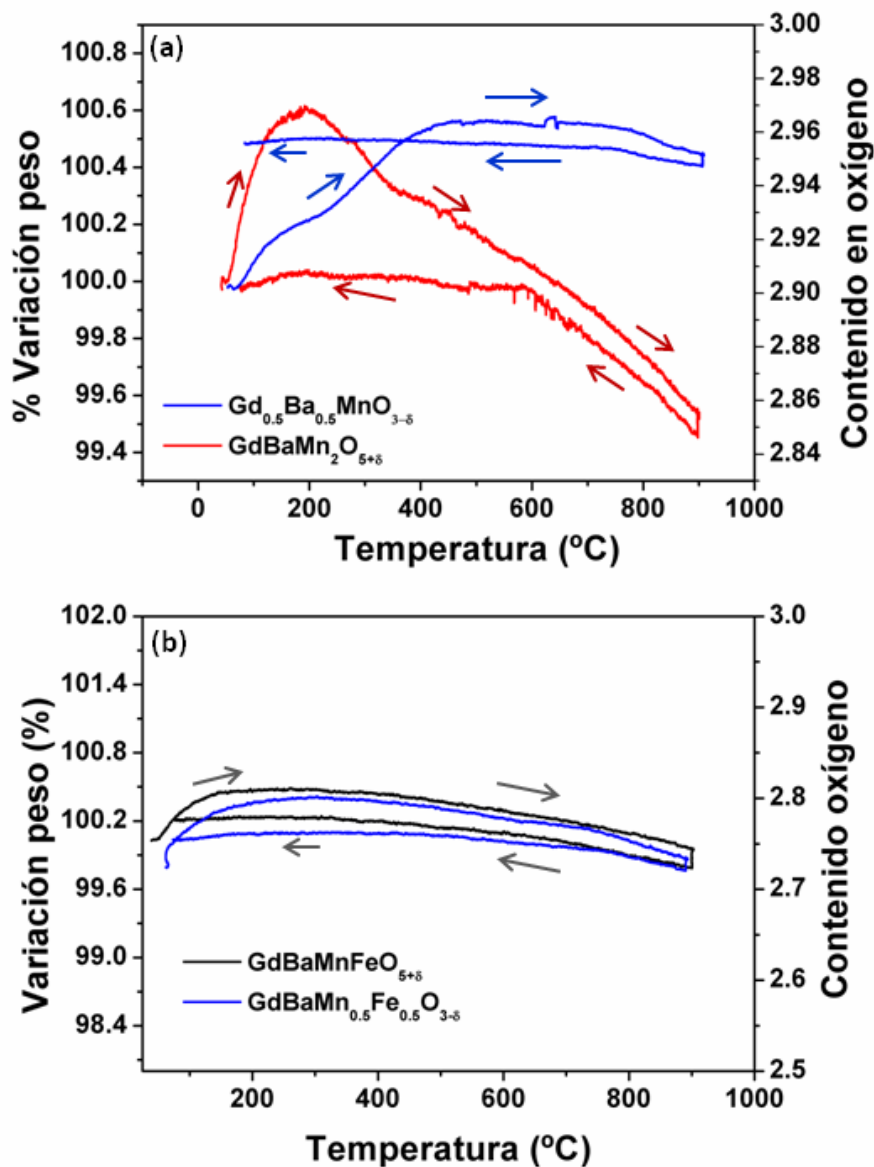
**Figura 6.11** Imagen reconstruida a lo largo del eje de zona  $[010]_p$  de un cristal de  $\text{GdBaMnFeO}_{5-\delta}$ . Los spots más brillantes corresponden a las columnas atómicas identificados en la leyenda mediante diferentes colores (a). Perfiles de intensidad realizados a lo largo de las direcciones marcadas por las flechas rojas (b) y (c). Las flechas verdes indican que las vacantes se colocan próximas a los átomos de Gd a lo largo de la dirección  $[100]_p$ .

## 6.2 Estabilidad térmica en aire

Se han realizado análisis termogravimétricos en aire desde  $25^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$  en ciclos de calentamiento-enfriamiento de cada uno de los óxidos preparados para estudiar posibles variaciones en su contenido de oxígeno que pueden afectar a las propiedades físicas.

En la figura 6.12a se muestran los ATG correspondientes al  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ . Ambos compuestos se oxidan hasta una temperatura aproximada de  $400^\circ\text{C}$ . Por encima de esta temperatura el comportamiento es diferente. El  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  comienzan a perder oxígeno y durante el ciclo de enfriamiento se oxida.

En cambio, el contenido de oxígeno del  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  a partir de 400 °C a penas sufre variaciones. Los ATG en aire para las muestras que contienen Fe (en la figura 6.12b se muestran los de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$  a modo de ejemplo) presentan el mismo comportamiento independientemente de que exista orden entre el Gd y el Ba o no. Durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento no hay variaciones importantes en el contenido de oxígeno de estos compuestos. El contenido de oxígeno para cada uno de los óxidos tras los ATG en aire a 900 °C se muestra en la tabla 6.2.



**Figura 6.12** Representación gráfica de los ATG en aire de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  y  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ . El contenido de oxígeno para  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$  está dividido por dos. Las flechas indican la dirección del ciclo calentamiento-enfriamiento.

### 6.3 Caracterización eléctrica

#### *Medidas de conductividad dc total*

En la figura 6.13 se muestran los valores de conductividad frente a la temperatura medida en diferentes atmósferas de los óxidos  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ . En ambas fases se observa un descenso de la conductividad cuando las medidas se realizan en flujo de  $\text{N}_2$ . Este tipo de comportamiento corresponde a una conducción tipo p, es decir por huecos. La formación de dichos huecos se ve favorecida por la mayor presión parcial de oxígeno, según la siguiente ecuación:  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{V}_0^{\bullet\bullet} \leftrightarrow \text{O}_0^x + 2\text{h}^\bullet$

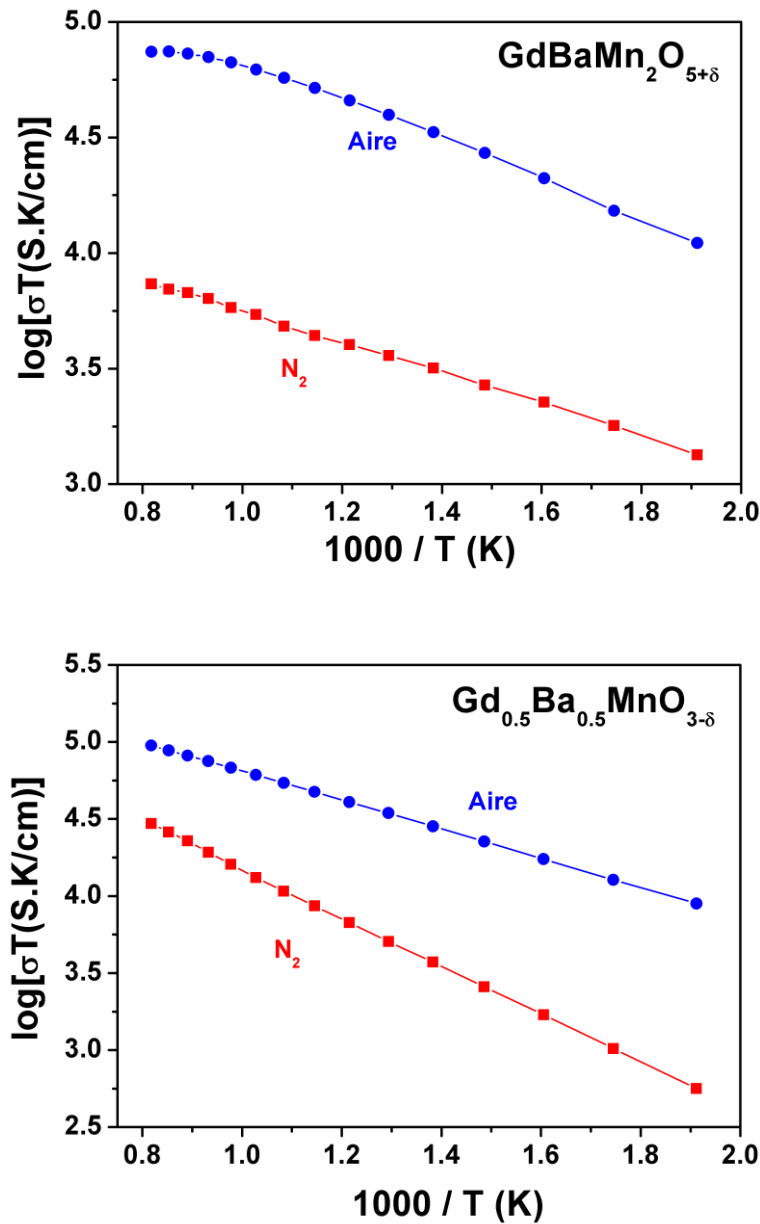
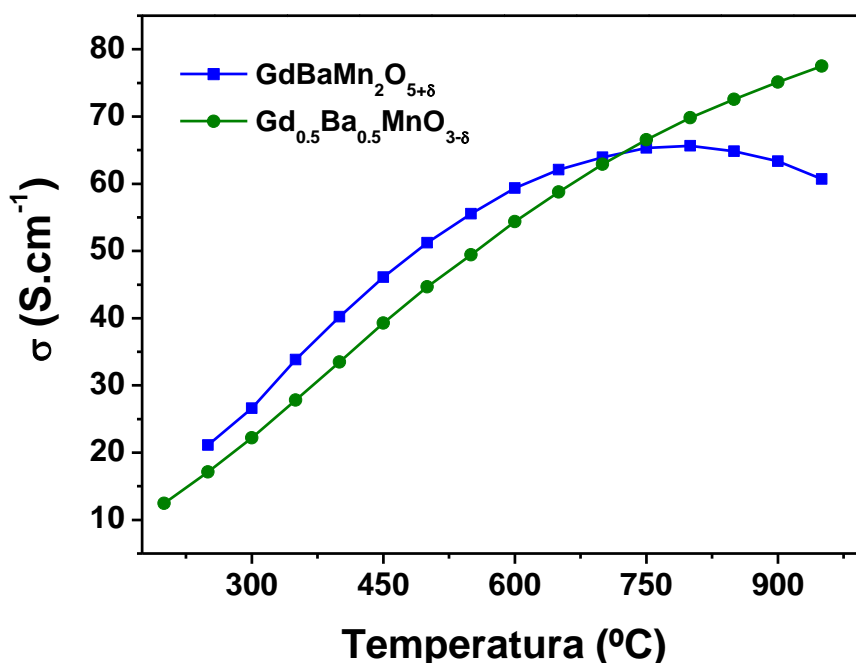


Figura 6.13 Representación gráfica de la variación de la conductividad total con la temperatura bajo diferentes atmósferas de los compuestos  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ .

En la figura 6.14 se comparan los valores de conductividad electrónica a diversas temperaturas de los óxidos  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ , encontrándose que no hay diferencias significativas en el rango de temperaturas de trabajo de las IT-SOFC ( $\sigma \approx 55 \text{ S.cm}^{-1}$  a  $600^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, el comportamiento de estos compuestos es diferente a altas temperaturas. En el caso de  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  observamos que inicialmente la conductividad aumenta, alcanzando su valor máximo a aproximadamente  $700^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual la conductividad comienza a disminuir [8]. Sin embargo, para  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  el comportamiento en todo el rango de temperaturas estudiado es típico de semiconductores.



**Figura 6.14** Dependencia de la conductividad con la temperatura de los óxidos  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  y  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ .

Este diferente comportamiento puede estar relacionado con la evolución del contenido de oxígeno con la temperatura. Los estudios de ATG en aire (Figura 6.5), indican que en el  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  el contenido de oxígeno disminuye a partir de  $\approx 400^\circ\text{C}$ , es decir se están creando vacantes aniónicas y eliminando portadores de carga, lo que provoca una disminución de la conductividad. Este tipo de comportamiento es similar al de óxidos de sistemas  $\text{ReBaCo}_{2-x}\text{B}'_x\text{O}_{5+\delta}$ , como por ejemplo  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$  e  $\text{Y}$ ) [9][10],  $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  [11],  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [12][13][14] y en el sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ , todos ellos con orden laminar de los cationes en las posiciones A. En cambio, en el  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ , el contenido de oxígeno aumenta con la temperatura hasta  $\approx 400^\circ\text{C}$

°C y a partir de esta temperatura prácticamente no varía, no se crean vacantes aniónicas y por tanto no disminuye el número de portadores de carga.

En la figura 6.15 se muestra la variación de la conductividad con la temperatura de los diferentes óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  preparados en aire. Los valores de conductividad disminuyen de manera importante con el aumento del contenido de Fe. A la temperatura de 650 °C los valores obtenidos son  $\approx 58.75$ ,  $\approx 16.55$ ,  $\approx 8.21$  y  $\approx 4.43$   $\text{S.cm}^{-1}$  para valores de  $x = 0, 0.2, 0.4$  y  $0.6$  respectivamente.

Se puede observar un comportamiento típico de semiconductores en todo el rango de temperaturas para cada una de las composiciones. En este tipo de conductores mixtos, con más de un elemento de transición, la conductividad se produce mediante un mecanismo por saltos donde el movimiento de cargas tiende a seguir trayectorias que impliquen salvar barreras de menor energía [15]. La sustitución del Mn por el Fe aumenta ligeramente el número de vacantes aniónicas, lo que provoca una disminución de portadores de carga y una modificación en el enlace O-(Mn,Fe)-O que puede influir en la disminución de la conductividad. La sustitución del Mn por el Fe puede provocar la existencia de dos posiciones en la red donde los portadores de carga podrán localizarse [16]. Los átomos de Fe actuarán como trampas, donde los portadores de carga quedarán retenidos provocando una disminución en la conductividad.

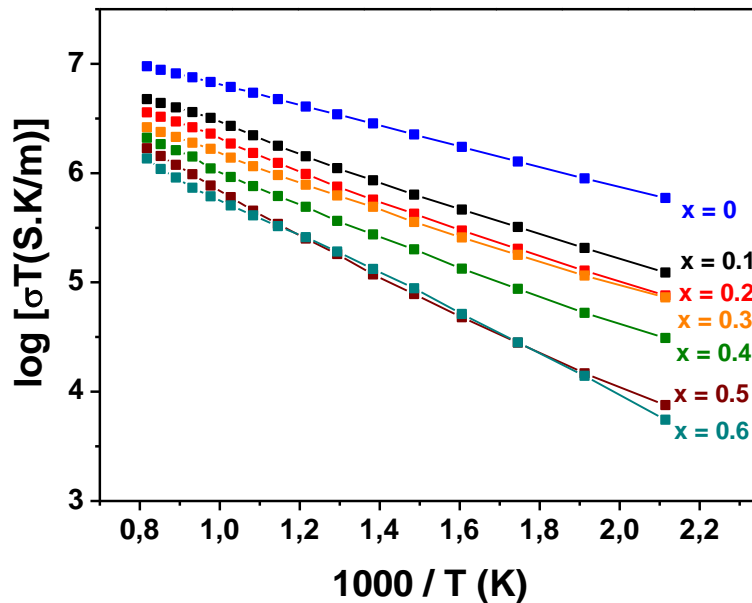


Figura 6.15 Conductividad total en función de la temperatura para  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ .

## 6.4 Caracterización electroquímica

### 6.4.1 Estabilidad química electrodo-electrolito

En la figura 6.16 y 6.17 se muestran los diagramas de difracción de Rayos X correspondientes a las pruebas de estabilidad química (900 °C durante 12 horas) en aire entre el electrodo y el electrolito en mezclas de ambos al 50%. En la Figura se representan los datos de los óxidos  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  a modo de ejemplo. Tanto en la fase con orden de los átomos de Gd y Ba como en la fase desordenada no se observa ningún máximo de difracción nuevo, sólo los correspondientes a cada uno de los óxidos (CGO y  $\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  o  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ ), lo que nos indica que no se forma ninguna fase secundaria por reacción entre el electrodo y electrolito en la etapa de fijado. Se obtienen los mismos resultados para el resto de los óxidos estudiados.

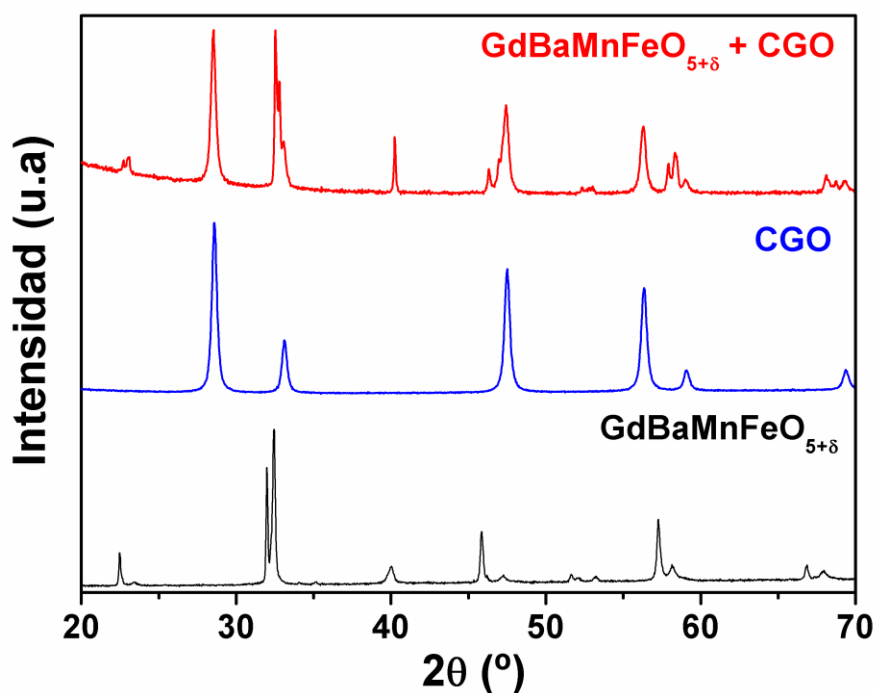


Figura 6.16 Diagramas de DRX de la mezcla  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}:\text{CGO}$  sometida a 900 °C durante 12 horas. Se incluyen los diagramas de CGO y  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$  para su comparación.

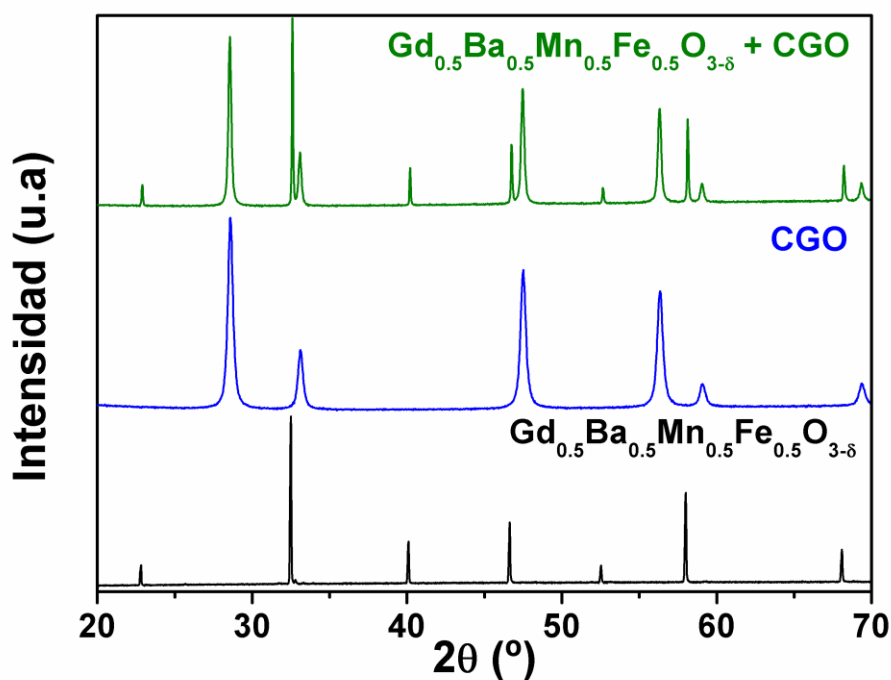


Figura 6.17 Diagramas de DRX de la mezcla  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}:\text{CGO}$  sometida a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas. Se incluyen los diagramas de CGO y  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  para su comparación.

#### 6.4.2 Medidas de Impedancia Compleja

Se realizaron medidas de espectroscopia de impedancia compleja en celdas simétricas utilizando como electrodos composites electrolito-electrodo (30:70) de todos los óxidos, tanto con orden laminar como desordenados. En la figura 6.17a se muestra un espectro de impedancia a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  correspondiente a  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$  utilizados como electrodos. Se observa que la resistencia de polarización de la celda utilizando  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$  en los electrodos es aproximadamente un 50% inferior de la de la celda utilizando  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ . Esto sucede para las tres composiciones estudiadas como se observa en la figura 6.17b donde se representan los valores de ASR en función del contenido en Fe para los dos tipos de fases a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



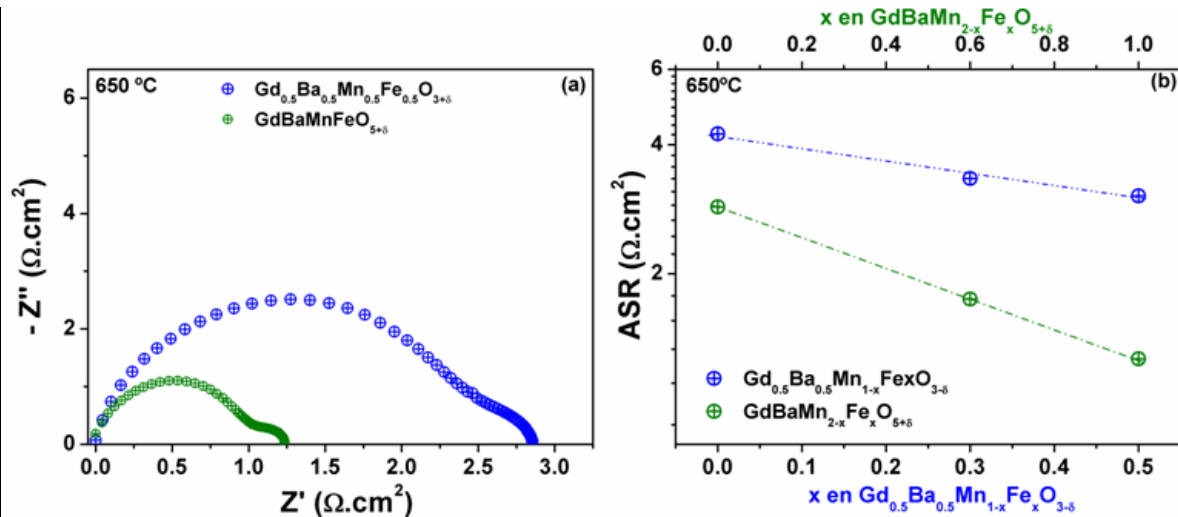
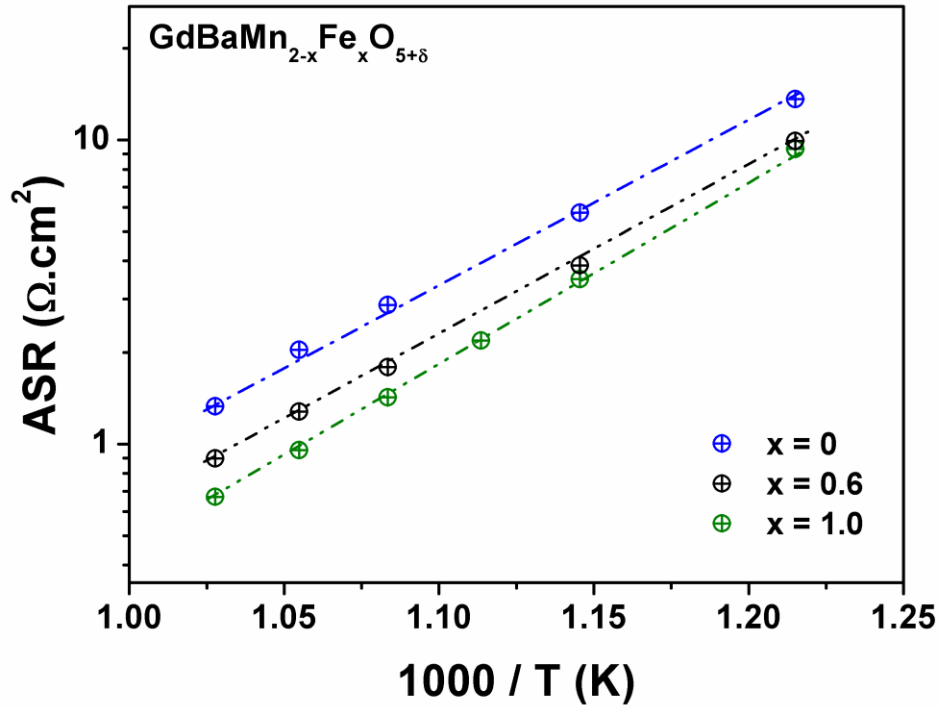


Figura 6.18 Espectros de impedancia compleja medidos en aire de celdas simétricas utilizando como electrolitos  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3+\delta}$  y  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$  a 650 °C (a). Valores de ASR a 650 °C de las fases ordenadas y desordenadas.

En la figura 6.19 se muestran los valores de ASR asociados a los todos los procesos resistivos que se producen de manera general en el cátodo de celdas simétricas con electrolitos del sistema  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ . A medida que aumenta el contenido en Fe los valores de ASR disminuyen. Esta disminución puede estar relacionada con el aumento en el número de vacantes aniónicas y con el hecho de que la sustitución de Fe puede mejorar las propiedades catalíticas del proceso de reducción del oxígeno [17]. La tabla 6.3 se comparan los datos de ASR a 650 °C tanto para las muestras donde existe orden cationico

Tabla 6.3 Valores de ASR en celdas simétricas con electrodos del sistema  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  a 650°C.

Muestra	ASR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Muestra	ASR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
$\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$	4.13	$\text{GdBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$	2.89
$\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	3.34	$\text{GdBaMn}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$	1.74
$\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	3.04	$\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$	1.25

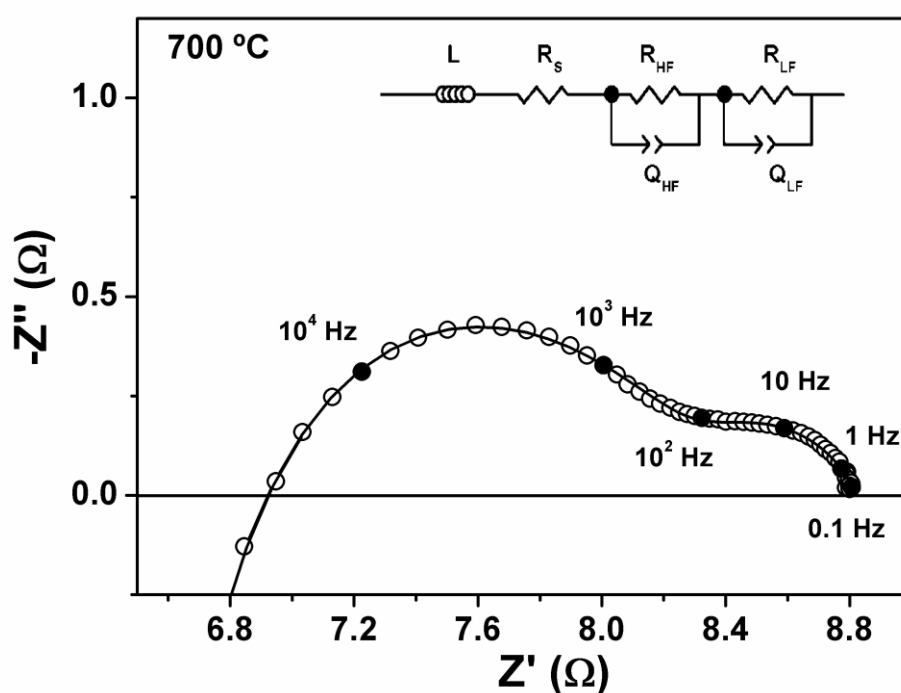


**Figura 6.19** Representación Arrhenius de los valores de ASR medidos en aire en celdas simétricas  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}/\text{CGO}/\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  en el intervalo de temperaturas entre 550-700 °C.

El electrodo que presenta menor resistencia de polarización es  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$ , con un valor de ASR de  $0.67 \Omega\cdot\text{cm}^2$  a 700 °C. Este valor es elevado en comparación con el que presentan electrodos de cobaltitas como son  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $\text{ASR} \approx 0.023 \Omega\cdot\text{cm}^2$  [18]),  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{ASR} \approx 0.213 \Omega\cdot\text{cm}^2$  [19]),  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}/\text{CGO}$  ( $\text{ASR} \approx 0.023 \Omega\cdot\text{cm}^2$  [20]) y  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{ASR} \approx 0.15 \Omega\cdot\text{cm}^2$  [21]) a 600 °C así como los que presentan los óxidos de los sistemas  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ . Sin embargo, se encuentran en el margen de valores de ASR que presentan otros materiales reportados como potenciales cátodos en SOFCs, como por ejemplo el  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.44 \Omega\cdot\text{cm}^2$  a 690 °C empleando CGO como electrolito [22]). Por otro lado, es importante destacar que a pesar de que las manganitas presentan valores de ASR mayores que las cobaltitas, recientemente se ha propuesto el óxido  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$  como un prometedor ánodo para pilas de combustible tipo SOFC [5][23].

Los espectros de impedancia se ajustaron mediante el software Zview [24] utilizando el mismo circuito equivalente (inserción de la figura 6.20) a cada una de las temperaturas. Este modelo circuital consta de una inductancia,  $L$ , causada tanto por los cables de la

celda electroquímica como por el equipo, una resistencia óhmica en serie asociada a la resistencia global del electrolito ( $R_s$ ), y dos elementos  $RQ$  en serie asociados a los procesos de electrodo. Los elementos  $(RQ)_{HF}$  y  $(RQ)_{LF}$  representan los procesos de alta y baja frecuencia, respectivamente. El proceso de alta frecuencia está relacionado con la transferencia de carga (conductividad de aniones óxido) en la interfase electrodo/electrolito y el proceso de baja frecuencia con el proceso de reducción de  $\text{O}_2$  en la superficie del electrodo y difusión de los aniones óxido en el electrodo [25][26].



**Figura 6.20** Espectro de impedancia a 700 °C de una celda simétrica con  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}$ . La línea sólida es el ajuste usando el circuito equivalente indicado.

En la figura 6.21 se comparan los valores de las resistencias en serie ( $R_s$ ) correspondientes al electrolito obtenidos en la caracterización electroquímica del sistema  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  para valores de  $x = 0, 0.6$  y  $1.0$  con la resistencia del CGO. Como se puede ver no se han encontrado diferencias significativas en ningún caso.

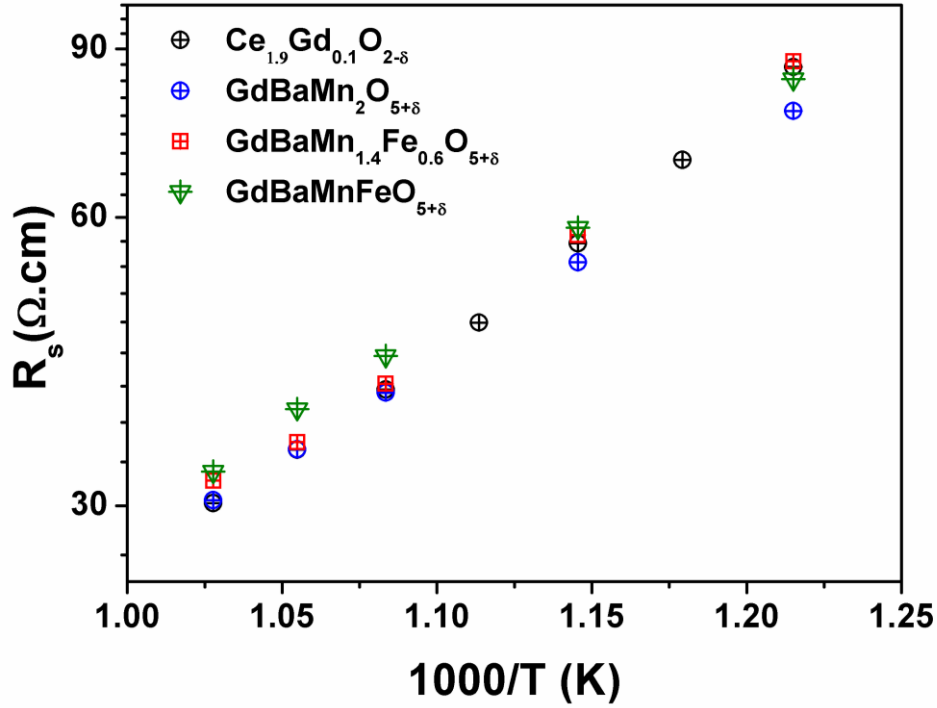
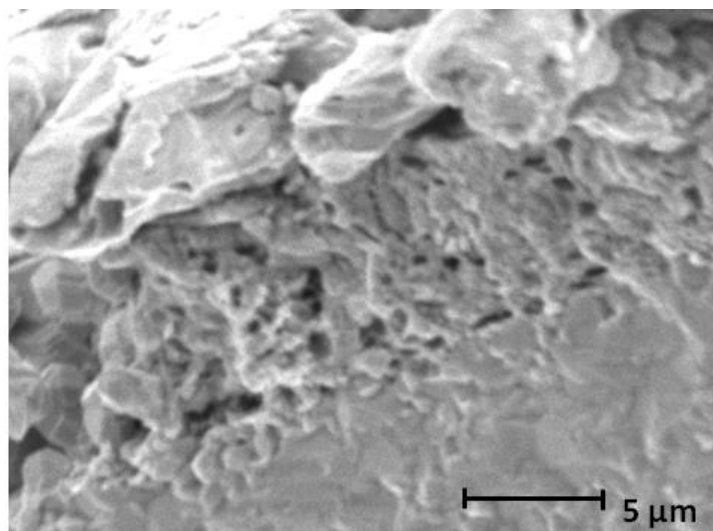


Figura 6.21 Variación de la resistencia en serie ( $R_s$ ) con la temperatura de celdas simétricas utilizando diferentes óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  como electrodos y resistencia total del CGO.

#### 6.4.3 Caracterización Microestructural

En la figura 6.22 se muestran las imágenes de SEM de la sección transversal de una celda simétrica  $\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}:\text{CGO}/\text{CGO}/\text{GdBaMnFeO}_{5+\delta}:\text{CGO}$  tras realizar las medidas de resistencia de polarización. A través de las imágenes de SEM, se observan las diferentes capas Ag/electrodo/electrolito. Se observa una buena adherencia del electrodo al electrolito. El análisis EDS-SEM confirmó que no se produjo la inserción de Ag en el electrodo ni la formación de fases secundarias en la interfase electrodo/electrolito. El espesor de la capa de electrodo depositada en todos los casos está entre 10  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6.22** Imagen de SEM de la interfase electrolito- electrodo-Ag de un corte transversal de una celda simétrica  $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$ /CGO /CGO/ $\text{GdBaCoFeO}_{5+\delta}$ :CGO.

## 6.5 Conclusiones

Se han sintetizado diferentes óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) con estructura perovskita cúbica. La sustitución de Co por Mn está limitada a un valor de  $x = 0.6$ . A partir de estos óxidos, mediante tratamientos térmicos en atmósferas reductoras y posterior oxidación, se han preparado las fases  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1.2$ ) con orden laminar entre Ba y Gd. El empleo de diferentes técnicas de microscopía electrónica ha permitido confirmar la existencia dicho orden y la localización de las vacantes aniónicas en los planos  $(\text{GdO})_x$ .

Estos materiales han sido estudiados como cátodos en pilas de combustible tipo IT-SOFC. En todas las composiciones estudiadas se han obtenido valores de ASR menores en las fases que presentan orden catiónico en comparación con las correspondientes desordenadas. Los valores de ASR disminuyen con el aumento del contenido de Fe. La concentración de vacantes aniónicas en los óxidos ordenados es similar a la de los óxidos desordenados de la misma composición catiónica, por tanto, la disminución de ASR con el orden laminar debe estar relacionada con un aumento de la conductividad iónica en los planos de  $(\text{GdO})_x$ , de acuerdo con lo sugerido por Taskin et al. [27][28]. A pesar de que en todos los casos los valores de ASR encontrados son superiores a los encontrados en cobaltitas, es de destacar su posible utilización como ánodos en SOFCs como ánodos [5]. Los valores de los coeficientes de expansión térmicos de estos materiales son del orden de  $12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , significativamente inferiores al TEC del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .

## 6.6 Referencias

- [1] N. S. Tsvetkova, A. Y. Zuev, and D. S. Tsvetkov, “Investigation of  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0,0.2$ )- $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$  composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells” *J. Power Sources*, 243 (2013) 403–408.
- [2] D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov, D. A. Malyshkin, and A. Y. Zuev, “Oxygen content, crystal structure and chemical expansion of  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  double perovskites” *Dalt. Trans.*, 43 (2014) 11862-11866.
- [3] D. Ávila-Brandé, G. King, E. Urones-Garrote, A. Llobet, and S. García-Martín, “Structural Determination and Imaging of Charge Ordering and Oxygen Vacancies of the Multifunctional Oxides  $\text{REBaMn}_2\text{O}_{6-\chi}$  (RE = Gd, Tb)” *Adv. Funct. Mater.*, 24 (2013) 2510-2517.
- [4] F. Millange, V. Caignaert, B. Domengès and B. Raveau, “Order–Disorder Phenomena in New  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_{6-x}$  CMR Perovskites. Crystal and Magnetic Structure” *Chem. Mater.*, 10 (1998) 1974–1983.
- [5] S. Sengodan, S. Choi, A. Jun, T. H. Shin, Y.-W. Ju, H. Y. Jeong, J. Shin, J. T. S. Irvine, and G. Kim, “Layered oxygen-deficient double perovskite as an efficient and stable anode for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells,” *Nat. Mater.*, 14 (2014) 205–209.
- [6] H. K. Schmid and W. Mader, “Oxidation states of Mn and Fe in various compound oxide systems,” *Micron*, 37 (2006) 426–432.
- [7] . I. Woodward and I. M. Reaney, “Electron diffraction of tilted perovskites” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, 61 (2005) 387–399.
- [8] F. Meng, T. Xia, J. Wang, Z. Shi, J. Lian, H. Zhao, J.-M. Bassat, and J.-C. Grenier, “Evaluation of layered perovskites  $\text{YBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 4531–4543.
- [9] J. Zou, J. Park, B. Kwak, H. Yoon, and J. Chung, “Effect of Fe doping on  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *Solid State Ionics*, 206 (2012) 112–119.
- [10] J. Xue, Y. Shen, and T. He, “Double-perovskites  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, 196 (2011) 3729–3735.
- [11] A. Jun, J. Kim, J. Shin, and G. Kim, “Optimization of Sr content in layered  $\text{SmBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells” *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 18381–18388.
- [12] A. Tarancón, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, J. Ruiz-Morales, and P. Núñez, “Effect of phase transition on high-temperature electrical properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  layered perovskite” *Solid State Ionics*, 179 (2008) 611–618.

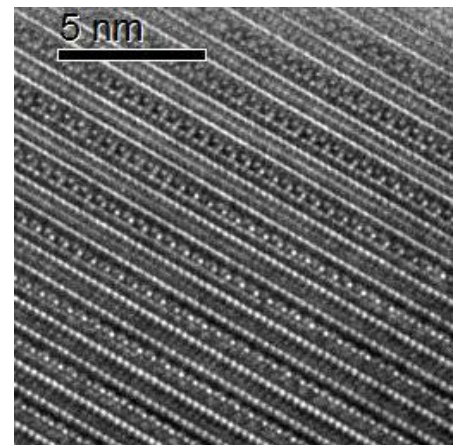
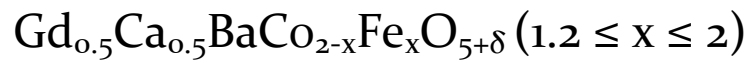
- [13] J. Peña-Martínez, A. Tarancón, D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, and P. Núñez, “Evaluation of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as cathode material for doped lanthanum gallate electrolyte IT-SOFCs” *Fuel Cells*, 5 (2008) 351–359.
- [14] N. Li, Z. Lü, B. Wei, X. Huang, K. Chen, Y. Zhang, and W. Su, “Characterization of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathode for IT-SOFCs” *J. Alloys Compd.*, 454 (2008) 274–279.
- [15] L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, and S. R. Sehlin, “Structure and Electrical-Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  Part 1. The System  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ” *Solid State Ionics*, 76 (1995) 259–271.
- [16] Y. N. Kim, J. H. Kim, and A. Manthiram, “Effect of Fe substitution on the structure and properties of  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  (Ln = Nd and Gd) cathodes” *J. Power Sources*, 195 (2010) 6411–6419.
- [17] A. Demont, M. S. Dyer, R. Sayers, M. F. Thomas, M. Tsiamtsouri, H. N. Niu, G. R. Darling, a. Daoud-Aladine, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, “Stabilization of a complex perovskite superstructure under ambient conditions: Influence of cation composition and ordering, and evaluation as an SOFC cathode” *Chem. Mater.*, 22 (2010) 6598–6615.
- [18] L. Dieterle, P. Bockstaller, D. Gerthsen, J. Hayd, E. Ivers-Tiffée, and U. Guntow, “Microstructure of Nanoscaled  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells” *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 249–258.
- [19] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu, “Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs” *Acta Mater.*, 17 (2008) 4876–4889.
- [20] G. Kim, S. Wang, A. J. Jacobson, L. Reimus, P. Brodersen, and C. A. Mims, “Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  with a perovskite related structure and ordered A cations” *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 2500–2505.
- [21] D. Muñoz-Gil, D. Pérez-Coll, J. Peña-Martínez, and S. García-Martín, “New insights into the  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  material: Crystal structure, electrical and electrochemical properties” *J. Power Sources*, 263 (2014) 90–97.
- [22] J. Bae and B. C. H. Steele, “Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes I. Role of  $\text{SiO}_2$ ” *Solid State Ionics*, 106 (1998) 247–253.
- [23] T. H. Shin, J.-H. Myung, M. Verbraeken, G. Kim, and J. T. S. Irvine, “FD Electrolysis: Oxygen Deficient Layered Double Perovskite as an Active Cathode for  $\text{CO}_2$  Electrolysis Using Solid Oxide Conductor” *Faraday Discuss.*, 00 (2015) 1–13.
- [24] D. Johnson, ZView: a Software Program for IES Analysis, Version 2.9c, Scribner Associates, Inc., 2005.

- [25] S. B. Adler, “Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes” *Solid State Ionics*, 111 (1998) 125–134.
- [26] S. B. Adler, “Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes” *Chem. Rev.* 104 (2004) 4791-4843.
- [27] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, “Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites,” *Prog. Solid State Chem.*, 35 (2007) 481–490.
- [28] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, “Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering” *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 1–3.



# Capítulo 7

---



Los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  se pueden preparar con concentraciones de vacantes aniónicas elevadas (valores de  $\delta < 5.5$ ) y son los óxidos que menos variaciones del contenido en oxígeno sufren con la temperatura de todos los sistemas estudiados en este trabajo. Sin embargo, la sustitución de Co por Fe en el sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  está limitada a valores de  $x < 1.2$ . Para valores de  $x \geq 1.2$  se observa la formación de  $\text{GdFeO}_3$  como fase secundaria. La sustitución de Gd por Ca podría ampliar el margen de sustitución de Co por Fe evitando la formación de  $\text{GdFeO}_3$ , puesto que se conocen ferritas de composición  $\text{YBa}_2\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{O}_{13}$  y  $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Fe}_6\text{O}_{15}$  [1][2]. En particular, el compuesto de Nd ha sido estudiado como electrodo en celdas simétricas utilizando Ceria dopada con Samaria como electrolito y se han determinado valores de ASR de  $0.87 \Omega\text{cm}^2$  at  $700^\circ\text{C}$  [2].

En este capítulo se estudia la influencia que ejerce la sustitución de Gd por Ca y de Co por Fe en la estructura cristalina y propiedades eléctricas y electroquímicas de óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $1.2 \leq x \leq 2$ ).

## 7.1 Síntesis y caracterización estructural

### 7.1.1 Síntesis

Los compuestos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 1.2, 1.4, 1.8$  y  $2$ ) han sido preparados mediante el método cerámico al aire. No se ha intentado hasta el momento la preparación de óxidos de composición con valores de  $x$  inferiores a  $1.2$ . Como productos de partida se han utilizado el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%),  $\text{BaCO}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%) y  $\text{CaCO}_3$  (Sigma Aldrich 99.99%). El  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  se calentó a  $900^\circ\text{C}$  durante 10 horas antes de ser utilizado, ya que a temperatura ambiente tiende a carbonatarse. Las cantidades estequiométricas de los compuestos de partida se molieron y homogeneizaron, se calentaron a  $1000^\circ\text{C}$  durante 12 h para la descarbonatación al aire. Posteriormente, las muestras fueron molidas nuevamente, empastilladas y se calentaron a  $1200^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Las muestras se enfriaron en el horno a una velocidad de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$

### 7.1.2 Difracción de rayos X en polvo (XRD)

En la figura 7.1 se muestran los diagramas de difracción de rayos X a temperatura ambiente de diferentes óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ . En todos los casos se obtienen diagramas característicos de la estructura perovskita (las reflexiones indexadas son características de perovskita cúbica) con reflexiones adicionales debidas

a la disminución de la simetría y posiblemente al orden de los cationes de la posición A. En la zona de bajos ángulos (Figura 7.1b) se observa una reflexión correspondiente a un espaciado de  $\sim 20$  Å que podría estar relacionada con una superestructura de la estructura perovskita de orden 5.

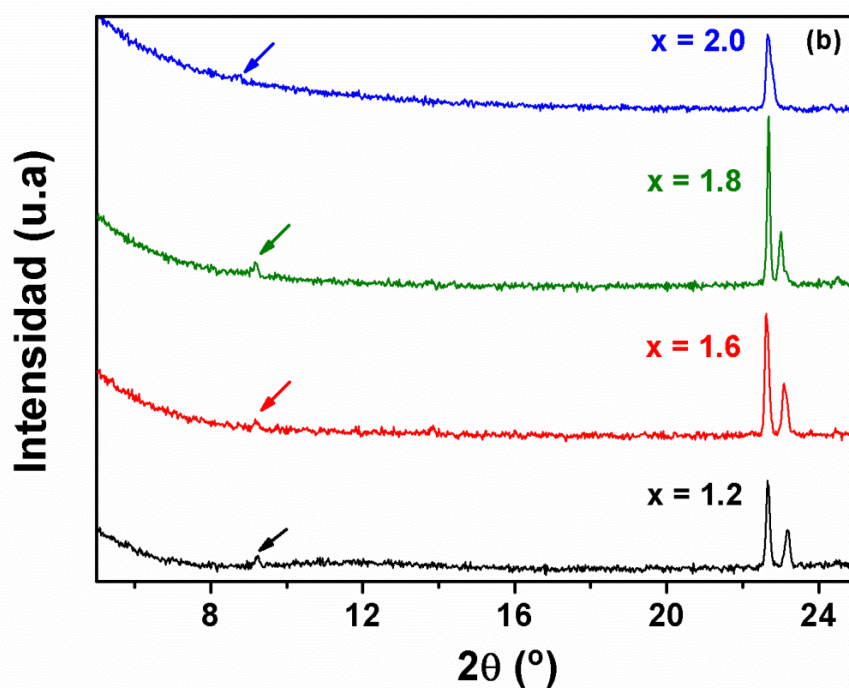
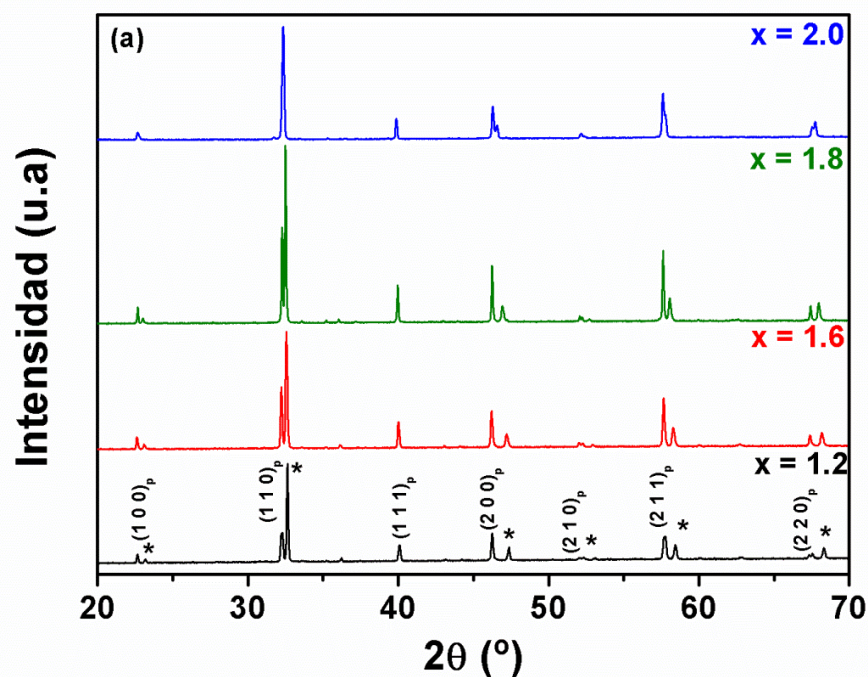


Figura 7.1 Diagramas de difracción rayos x de óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  (a). Diagrama de rayos x a bajos ángulos donde se observan la reflexiones de superestructura (b).

Los parámetros de red, refinados a partir del ajuste de perfil de los diagramas de difracción de los óxidos considerando una celda unidad de dimensiones  $a_p \times a_p \times 5a_p$  se recogen en la tabla 7.1. En la Figura 7.2 se muestra el ajuste del perfil del diagrama de difracción del  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$ .

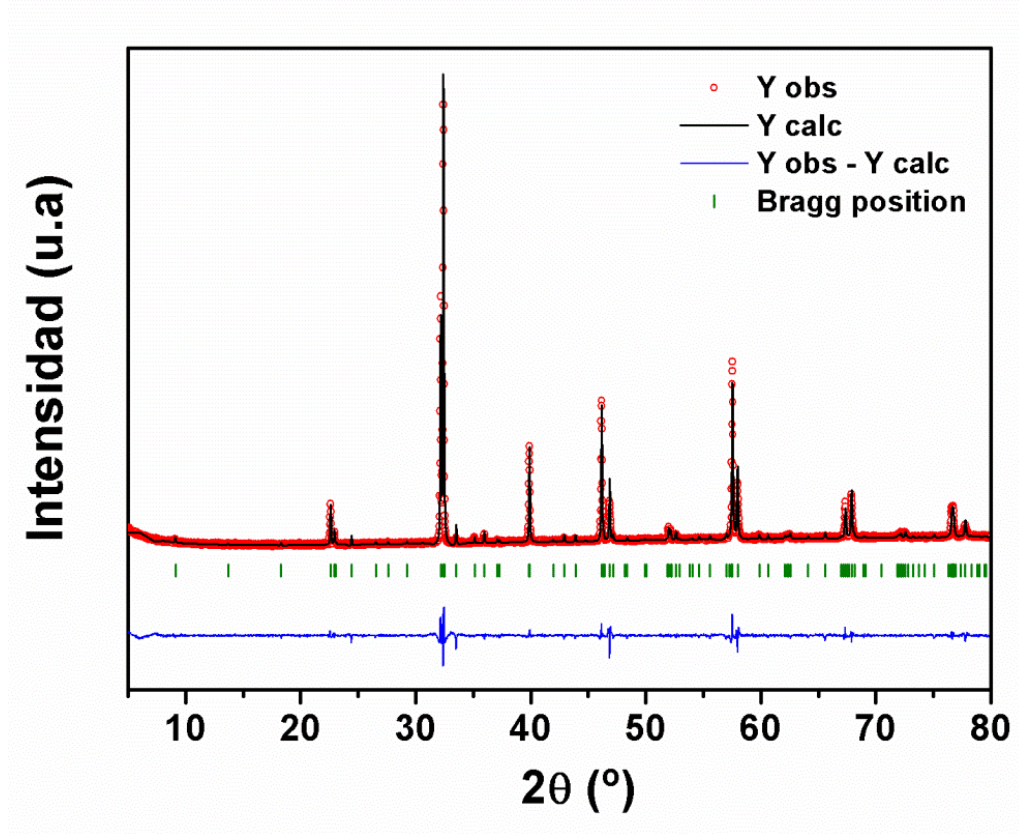


Figura 7.2 Ajuste del perfil del diagrama de difracción del  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$ .

Tabla 7.1 Parámetros de celda refinados del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$

Composición	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
$\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_{5+\delta}$	3.9212 (1)	3.9212 (1)	19.1666 (3)	294.70 (1)
$\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}$	3.9281 (1)	3.9281 (1)	19.2450 (4)	296.95 (1)
$\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{5+\delta}$	3.9290 (1)	3.9290 (1)	19.3286 (3)	298.384 (8)
$\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$	3.9268 (1)	3.9268 (1)	19.3772 (7)	298.79 (1)

### 7.1.3 Determinación del contenido en oxígeno

La determinación del estado de oxidación promedio de los cationes en B y por tanto del contenido de oxígeno en el óxido de composición  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$  se realizó mediante valoración iodométrica. Mediante la combinación de estos resultados y los resultados EELS para determinar el estado de oxidación medio del Fe, se determina el estado de oxidación medio del Co. De forma similar a los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ , el Fe se encuentra un estado de oxidación próximo a 3+, en este caso el valor medio obtenido tras el estudio de 20 cristales diferentes fue de  $2.9 \pm 0.1$ . En la tabla 7.2 se resume el contenido medio de oxígeno y los estados de oxidación del Fe y del Co del  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$ .

**Tabla 7.2** Valor de  $\delta$  de óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$ . Estados de oxidación del Fe determinado mediante espectroscopia EELS y estado de oxidación del Co deducido.

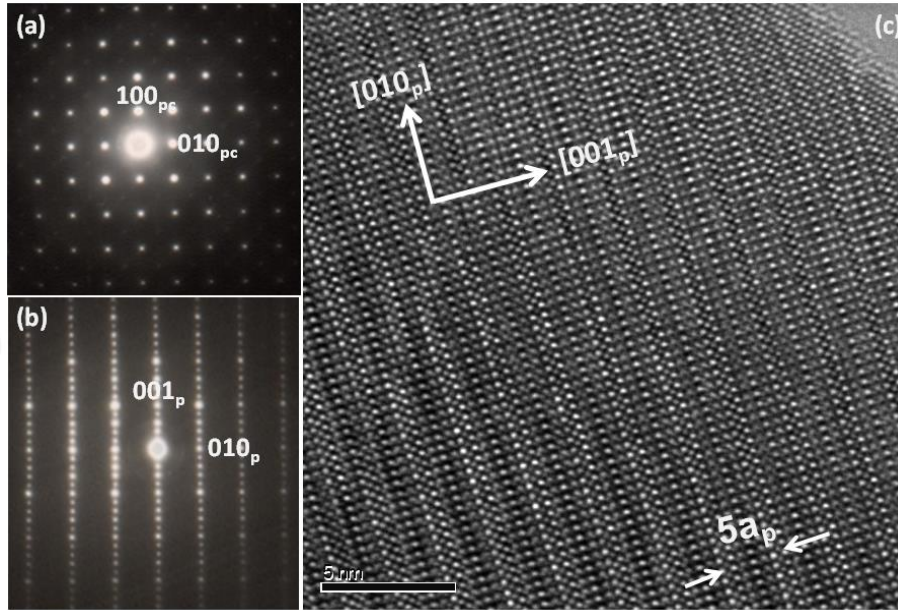
Composición	$\delta$ (valoración)	Estados de oxidación Fe (EELS)	Estados de oxidación Co
$\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$	0.10	$2.9 \pm 0.1$	2.73+

### 7.1.4 Difracción de electrones (SAED) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Al menos 50 cristales de cada compuesto fueron analizados mediante XEDS y presentaban una relación atómica de los metales de acuerdo con la composición nominal del óxido.

En la figura 7.3 se muestran los diagramas de SAED a lo largo de dos ejes de zona diferentes y la imagen de HRTEM de a lo largo del eje de zona  $[100]_p$  de un cristal de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$ . Los diagramas han sido indexados de acuerdo con la estructura de la perovskita cúbica. A lo largo del eje de zona  $[001]_p$  sólo aparecen reflexiones características de la estructura perovskita cúbica (Figura 7.3a). Sin embargo, en el diagrama de SAED a lo largo del eje de zona  $[100]_p$ , se observan reflexiones extra a  $G_p \pm 1/5 (001)^*_p$ , lo que indica una modulación de orden 5 de la estructura cristalina a lo largo de la dirección  $[001]_p$ . En la imagen de HRTEM (Figura 7.3c) las diferencias de contraste nos indican una periodicidad  $5a_p$  a lo largo de la dirección  $[001]_p$ .





**Figura 7.3** Diagramas de SAED de un cristal de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$  a lo largo de los ejes de zona  $[001]_p$  y  $[100]_p$  (b). Imagen de HRTEM del mismo cristal a lo largo del eje de zona  $[100]_p$ .

Resultados de SAED similares se han observado recientemente en cristales de composición  $\text{Sm}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$  [3] y  $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ ). En estos compuestos, la superestructura de orden 5 se debe al orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Sm}^{3+}$  (o  $\text{Eu}^{3+}$ ) en capas alternas. Por tanto, en el caso del  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$  se debe producir un orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  que origina una modulación de la estructura cristalina de orden 5.

Además, la orientación de los cristales de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$  a lo largo del eje de zona  $[-110]_p$  muestra el diagrama de SAED y la imagen de HRTEM correspondiente que se muestran en la Figura 7.4. En el diagrama de SAED aparecen reflexiones a  $G_p \pm 1/10$  ( $1/21/20$ )\*<sub>p</sub> que indican que la modulación de la estructura a lo largo de la dirección  $[001]_p$  no es de orden 5, sino de orden 10. Las diferencias de contrastes de la imagen de HRTEM también indican una periodicidad de  $10a_p$  a lo largo de la dirección  $[001]_p$ . La celda unidad que se deduce del espacio recíproco es  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 10a_p$ . Esta superestructura se debe, probablemente, al orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  (modulación de la estructura de orden 5) en combinación con orden de las vacantes aniónicas para originar una modulación de la estructura cristalina de orden 10.

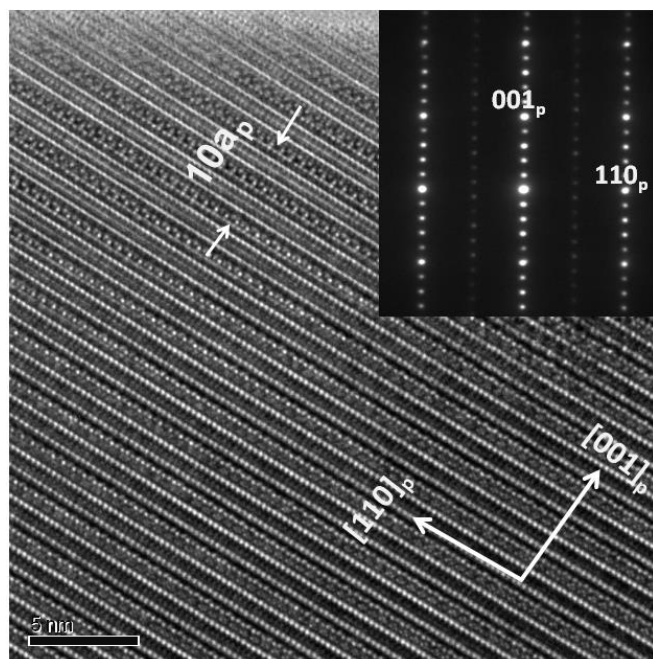


Figura 7.4 Diagrama de SAED e imagen de HRTEM de un cristal de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$  a lo largo del eje de zona  $[-110]_p$ .

## 7.2 Estabilidad térmica en aire

En la figura 7.5 se muestra, a modo de ejemplo, el ATG en aire del óxido  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$  (todos los óxidos de diferente composición presentan el mismo comportamiento). Además de la pérdida de peso, en las gráficas se representa el contenido de oxígeno. No se producen variaciones importantes en el contenido de oxígeno ni en el ciclo de calentamiento ni en el de enfriamiento. El óxido se mantiene con un contenido en oxígeno correspondiente a  $\delta \sim 5.08$  en todo el margen de temperatura estudiado.

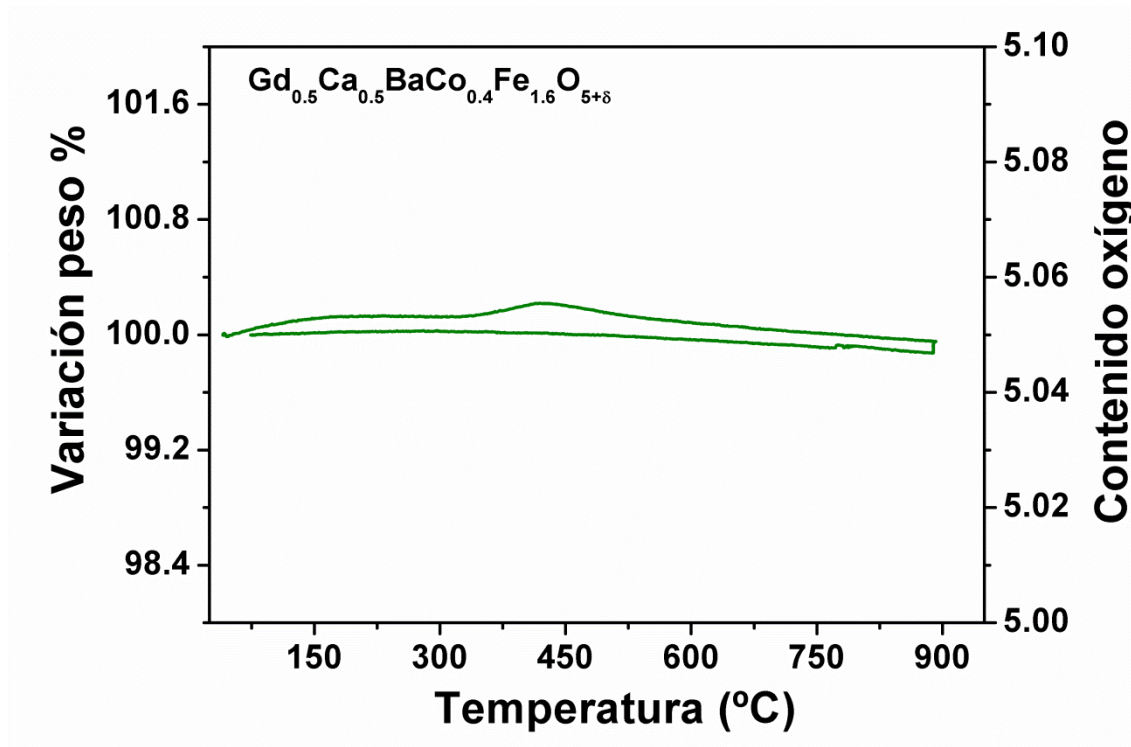


Figura 7.5 Representación gráfica del ATG en aire de  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_{5+\delta}$ . Las flechas indican la dirección del ciclo calentamiento-enfriamiento.

### 7.3 Caracterización eléctrica

#### *Medidas de conductividad total*

En la figura 7.6 se muestran los resultados de la conductividad (en forma logarítmica y multiplicada por  $T$ ) en función de la temperatura de dos óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con valores de  $x = 1.4$  y  $2.0$ . Al aumentar el contenido en Fe los valores de conductividad electrónica disminuyen ligeramente. En todo el rango de temperaturas medido el comportamiento es típico de materiales semiconductores. No se observa una disminución de la conductividad con la temperatura porque estos materiales no sufren pérdidas de oxígeno al ser calentados por encima de  $400\text{ °C}$ , como ocurre con los óxidos del sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ .



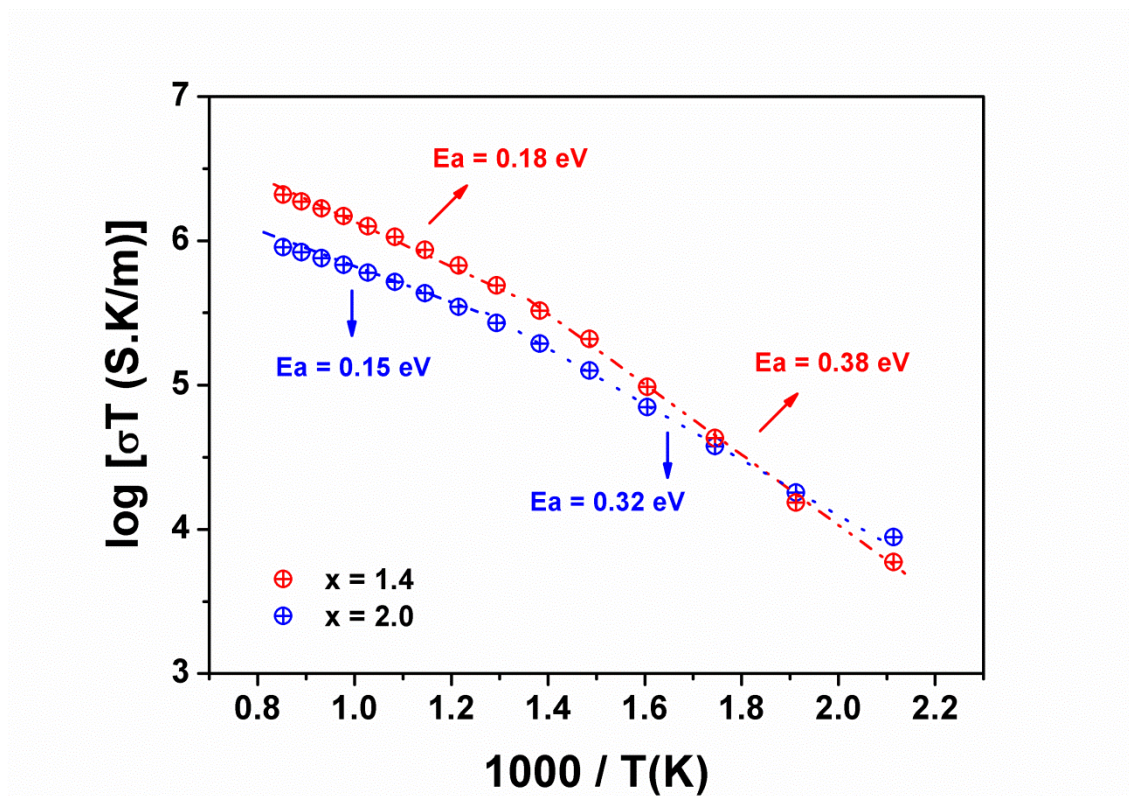


Figura 7.6 Conductividad total en función de la temperatura de óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con valores de  $x = 1.4$  y  $2.0$ .

## 7.4 Caracterización electroquímica

### 7.4.1 Estabilidad química electrodo-electrolito

Se realizaron estudios de estabilidad química entre el electrodo (los óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ) y el electrolito (CGO), que consistieron en tratar a  $900^\circ\text{C}$  durante 12 horas una mezcla al 50% en peso de ambos compuestos y a  $650^\circ\text{C}$  durante 5 días. En ambos casos los resultados indican que no hay reacción entre el electrolito y los materiales utilizados como electrodos, como se deduce de los diagramas de difracción de rayos X de la figura 7.7, donde se muestran los resultados del  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}$  a modo de ejemplo: en el diagrama no aparecen nuevos máximos de difracción asociados a una fase producto de reacción entre este material y el CGO.

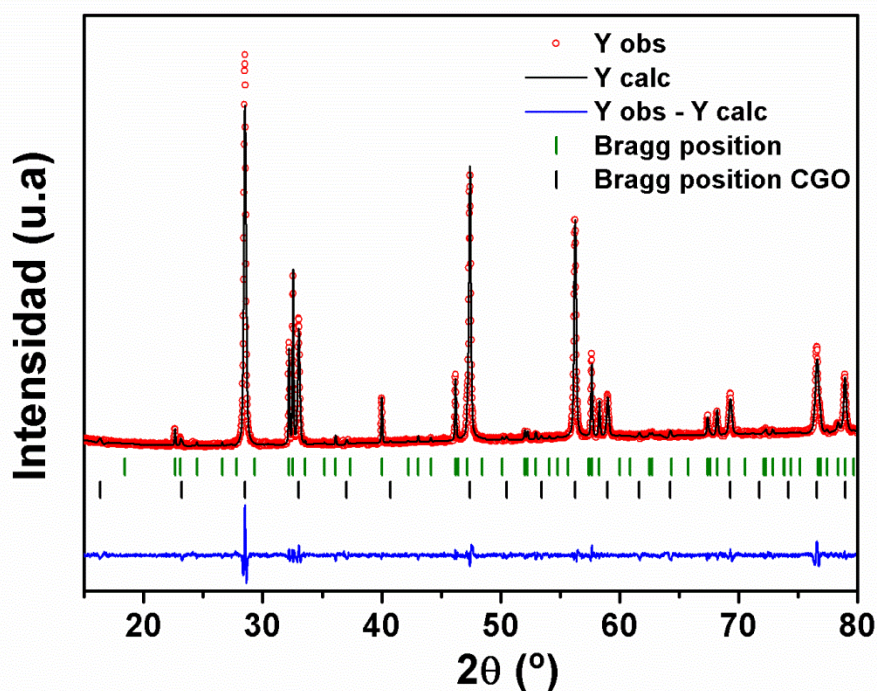


Figura 7.7 Diagrama de difracción de rayos X del composite formado por  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}$  y CGO al 50% tras un tratamiento a 900 °C durante 3 horas.

Los parámetros de celda refinados de los óxidos antes y después de los tratamientos térmicos de las mezclas se muestran en la tabla 7.3. No se observan variaciones de los parámetros reticulares, lo que indica que no se ha producido reacción con el electrolito.

Tabla 7.3 Parámetros de red refinados de óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  antes y después de las pruebas de estabilidad y compatibilidad.

Composición	a (Å)	b (Å)	c (Å)
x = 1.4	3.9281 (1)	3.9281 (1)	19.2450 (4)
x = 1.4 + CGO 900 °C 12 hrs	3.9273 (1)	3.9273 (1)	19.2443 (6)
x = 1.4 + CGO 650 °C 5 días	3.9267 (1)	3.9267 (1)	19.2387 (6)
x = 1.8	3.9293 (1)	3.9293 (1)	19.3720 (5)
x = 1.8+ CGO 900 °C 12 hrs	3.9277 (1)	3.9277 (1)	19.3751 (4)
x = 1.8 + CGO 650 °C 5 días	3.9266 (1)	3.9266 (1)	19.3710 (5)

Se ha realizado un estudio de la estabilidad de los materiales simulando las condiciones de trabajo en presencia de  $\text{CO}_2$ . Para ello, los óxidos se calentaron a  $650^\circ\text{C}$  durante 24 horas pasando un flujo de  $\text{CO}_2$  (100%). La estabilidad se evaluó mediante difracción de rayos X. En la figura 7.8 se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a los óxidos de composición  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{5+\delta}$ : en ambos casos se deduce que no se produce degradación del material.

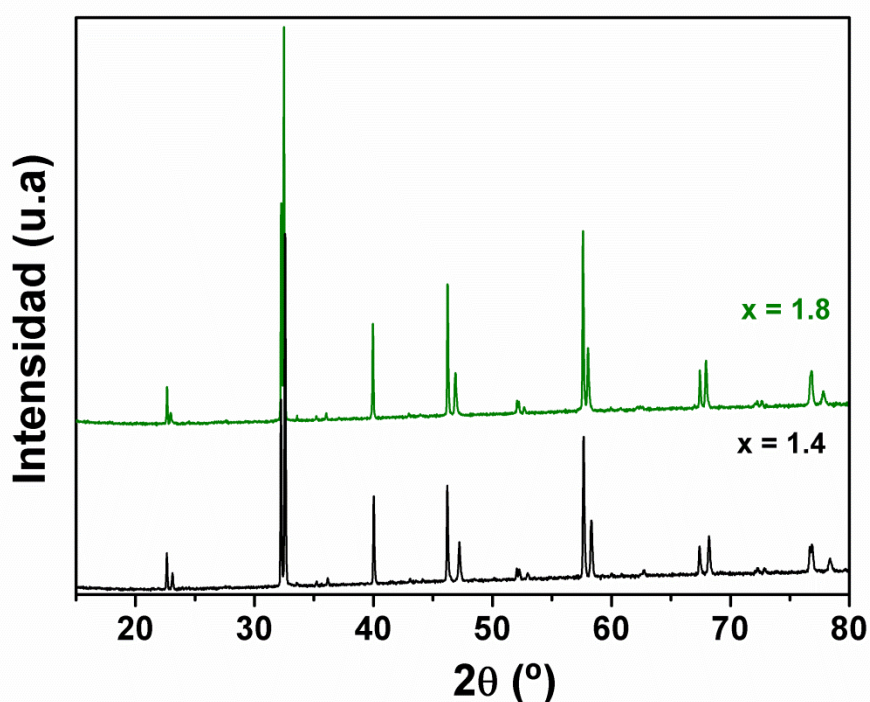
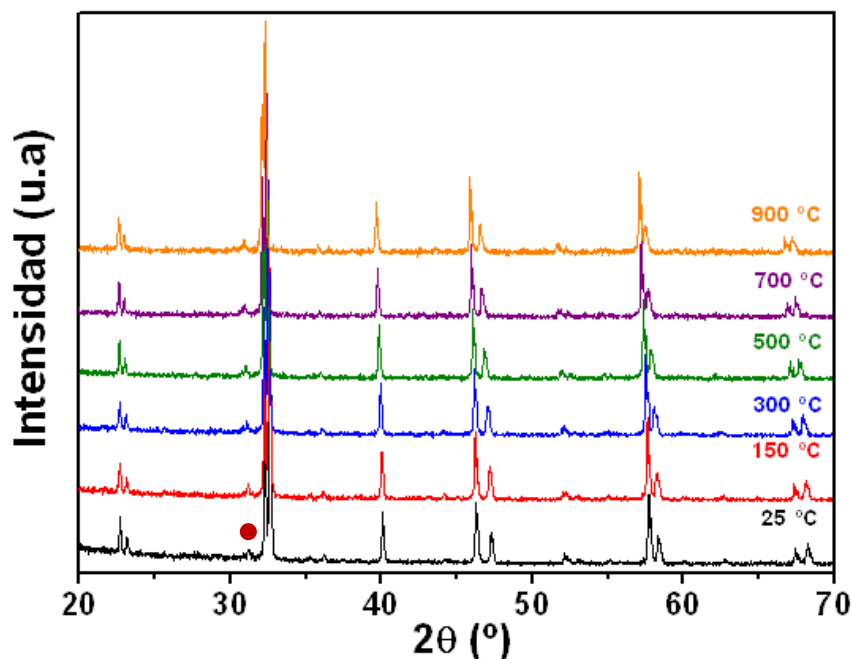


Figura 7.8 Diagramas de difracción de rayos X de  $\text{BaGd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con  $x = 1.2$  y  $1.8$  después del tratamiento en  $\text{CO}_2$  durante 24 horas a  $650^\circ\text{C}$ . No se observa degradación por el efecto del  $\text{CO}_2$ .

#### 7.4.2 Coeficientes de expansión térmica

Los TEC de los óxidos del sistema  $\text{BaGd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 1.4$  y  $2.0$ ) han sido determinados mediante estudios de difracción de rayos X a diferentes temperaturas desde  $25^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$  con incrementos de  $50^\circ\text{C}$ . En la figura 7.9 se muestran los diagramas de difracción de rayos X a diferentes temperaturas del óxido de composición correspondiente a  $x = 1.4$  a modo de ejemplo. Todos los óxidos presentan diagramas de difracción similares. Estos diagramas no muestran variaciones de la estructura cristalina con la temperatura.



**Figura 7.9** Diagramas de difracción de rayos X en función de la temperatura del  $\text{BaGd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}$ . La reflexión indicada con ● corresponde al portamuestras empleado para realizar la termodifracción.

En la figura 7.10 se representa la variación del volumen de la celda unidad con la temperatura y se indican los valores de TEC calculados de los óxidos  $\text{BaGd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}$  con  $x = 1.4$  y  $2.0$ . El TEC disminuye al aumentar el contenido de Fe. Estos valores son del orden de los óxidos del sistema  $\text{BaGdCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con altos contenidos en Fe y preparados en argón.



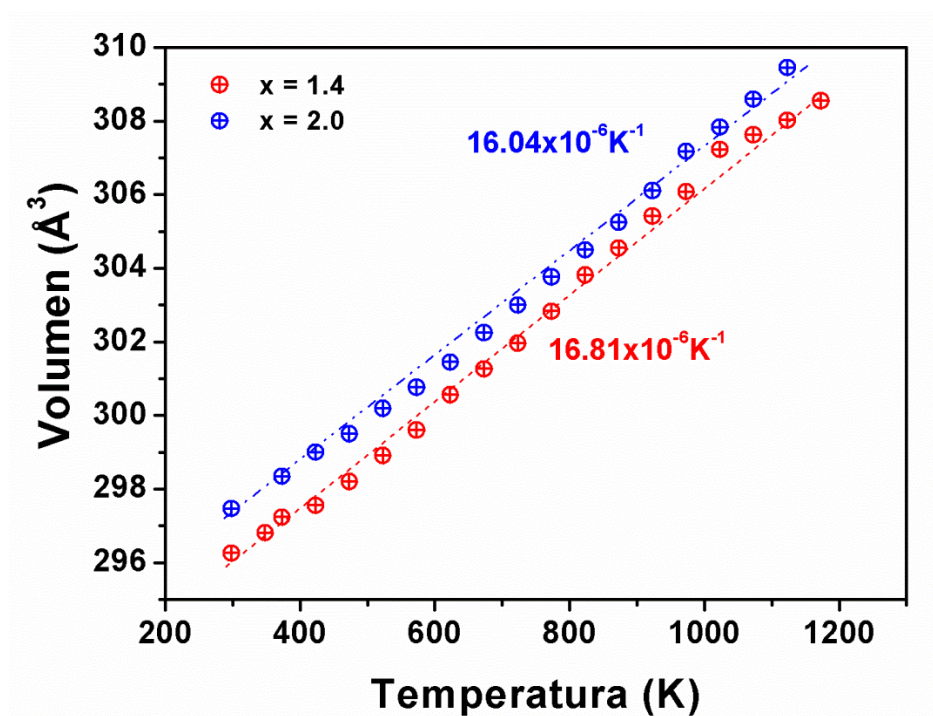


Figura 7.10 Variación del volumen de la celda unidad con la temperatura para  $x = 1.4$  y  $2.0$ .

#### 7.4.3 Medidas de Impedancia Compleja

En la figura 7.11 se muestran los espectros de impedancia a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  de celdas simétricas utilizando como electrodos óxidos del sistema  $\text{BaGd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con diferente composición. Los espectros han sido trasladados al origen con el fin de realizar una mejor comparación. Se observa un ligero aumento de la resistencia de polarización a medida que aumenta el contenido en Fe.

En la figura 7.12 se muestra la variación de la resistencia de polarización (ASR) con la temperatura, determinada a partir de los diagramas de impedancia compleja correspondientes, de celdas simétricas preparadas con óxidos de diferentes composición como electrodos. El intervalo de temperaturas de medida es de  $500$  a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La Tabla 7.4 recoge los datos de ASR a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

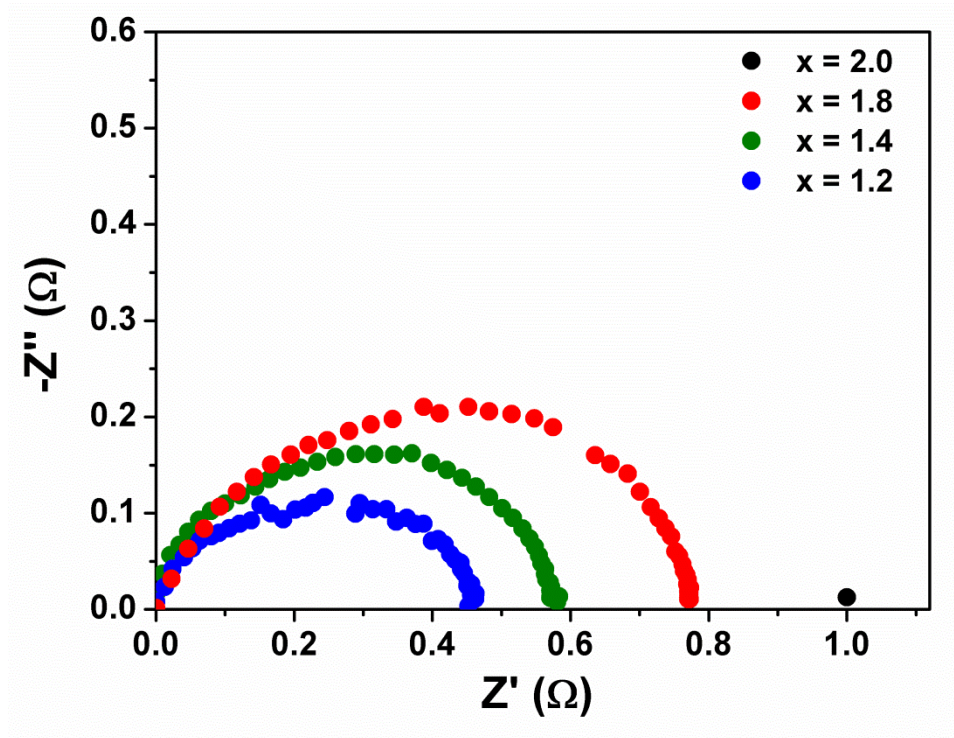


Figura 7.11 Espectros de impedancia compleja medidos en aire a 650 °C de celdas simétricas con diferentes electrodos del sistema  $\text{BaGd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

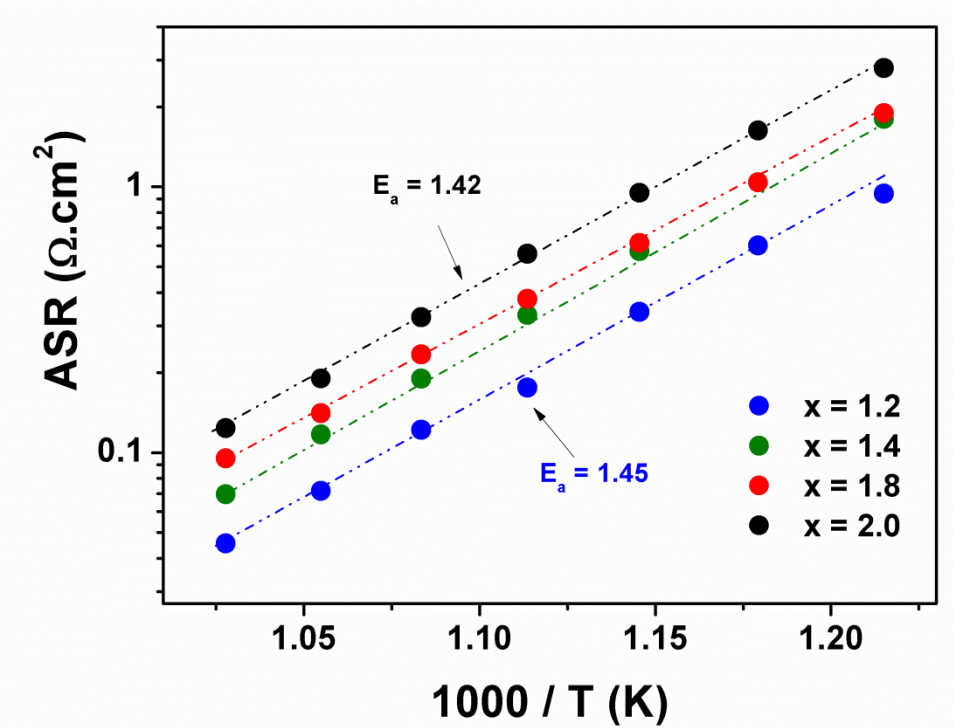


Figura 7.12 Representación Arrhenius de los valores de ASR medidos en aire en celda simétrica  $\text{GdBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}/\text{CGO}/\text{GdBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  en el intervalo de temperaturas entre 550-700 °C.

**Tabla 7.4 Valores de ASR de celdas simétricas con electrodos del sistema  $\text{GdBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  a 650 °C**

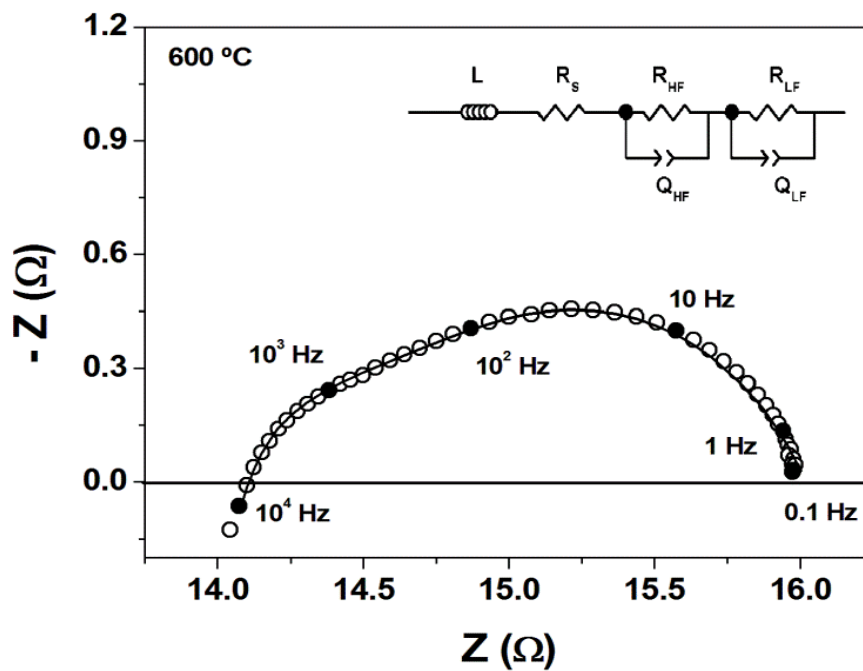
<b>Muestra</b>	<b>ASR (<math>\Omega\cdot\text{cm}^2</math>)</b>
<b>GBCO-Aire</b>	<b>0.120</b>
<b><math>\text{GdBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_{5+\delta}</math></b>	<b>0.121</b>
<b><math>\text{GdBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}</math></b>	<b>0.189</b>
<b><math>\text{GdBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{5+\delta}</math></b>	<b>0.233</b>
<b><math>\text{GdBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}</math></b>	<b>0.323</b>

Los valores de ASR aumentan a medida que aumenta el contenido de Fe. A pesar de ello, se observan valores de ASR relativamente bajos, del orden del valor de ASR del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  preparado al aire e inferiores a los reportados previamente para cátodos ricos en Fe como es el  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.44 \Omega\cdot\text{cm}^2$  a 690 °C empleando CGO como electrolito [5]) o el  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $0.22 \Omega\cdot\text{cm}^2$  a 700 °C). Materiales con un estructura similar como son  $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{2.3}\text{Y}_{1.1}\text{Fe}_5\text{O}_{13}$ [2] y  $\text{Y}_{2.24}\text{Ba}_{2.28}\text{Ca}_{3.48}\text{Fe}_{7.44}\text{Cu}_{0.56}\text{O}_{21}$  [1] presentan valores de ASR de 0.88 y  $0.27 \Omega\cdot\text{cm}^2$  respectivamente es decir superiores a los nuestros.

Huang y Goodenough [6] señalan que un ordenamiento catiónico complejo podría inducir la presencia de determinados poliedros de coordinación sobre la superficie del cátodo que podrían favorecer la actividad catalítica del material frente a la reducción de oxígeno en comparación con un material con estructura perovskita simple. Ésto se reflejaría en la disminución de los valores de la  $E_a$  con el incremento del Fe. Los valores de  $E_a$  calculados a partir de la representación de los valores de ASR vs  $1000/T$  (Fig. 7.12) son inferiores que los valores de materiales propuestos como cátodos con estructura perovskita cúbica como son  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  y  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , que presentan valores de  $E_a$  de 1.70, 1.90 y 2.09 eV respectivamente mientras que en nuestro caso la  $E_a$  varía desde 1.45 a 1.42 eV para una sustitución de  $x = 1.2$  y  $x = 2.0$  valores similares se encontraron en el material  $\text{Ba}_{1.6}\text{Ca}_{2.3}\text{Y}_{1.1}\text{Fe}_5\text{O}_{13}$  (1.43 eV) [2].

Los espectros de impedancia se pueden ajustar a un modelo circuital utilizando el software Zview [7]. En el rango de temperaturas entre 550 y 650 °C el modelo circuital utilizado se indica en la figura 7.13, en la que se muestra un espectro de impedancia medido en aire a 600 °C de una celda simétrica  $\text{GdBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}:\text{CGO} / \text{CGO}$

/  $\text{GdBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}$ :CGO. El circuito consiste en una inductancia,  $L$ , asociada a los cables de la celda electroquímica y del equipo, una resistencia óhmica en serie asociada a la resistencia total (bulk + intergrano) del electrolito ( $R_s$ ), y dos elementos en serie con componentes  $RQ$  en paralelo asociados a los procesos del electrodo. Los elementos  $(RQ)_{HF}$  y  $(RQ)_{LF}$  representan los procesos de alta y baja frecuencia, respectivamente. El proceso de alta frecuencia está relacionado con la transferencia de carga (conductividad de aniones óxido) en la interfase electrodo/electrolito y el proceso de baja frecuencia con el proceso de reducción de  $\text{O}_2$  en la superficie del electrodo y difusión de los aniones óxido en el electrodo [8][9].



**Figura 7.13** Espectro de impedancia medido en aire a 600 °C de una celda simétrica  $\text{GdBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}$ :CGO / CGO /  $\text{GdBa}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_{5+\delta}$ :CGO. La línea sólida indica el resultado del ajuste al circuito equivalente indicado en la figura.

Los valores de las resistencias en serie ( $R_s$ ) correspondientes a las resistencias del electrolito utilizado en las celdas simétricas a diferentes temperaturas son similares a los valores de resistencia óhmica determinados de los diagramas de impedancia a esas mismas temperaturas. En la figura 7.14 se representan dichos valores para el caso de celdas con electrodos de composición correspondiente a valores de  $x = 1.2, 1.8$  y  $2.0$ . Los valores de resistencia están normalizados considerando los factores geométricos de las celdas. No se han encontrado diferencias significativas, lo que nos indica que no se ha producido reacción alguna entre el electrolito y el material usado en el electrodo y



que las pastillas utilizadas como electrolito en las celdas tienen una densidad similar a las utilizadas para caracterizarlo.

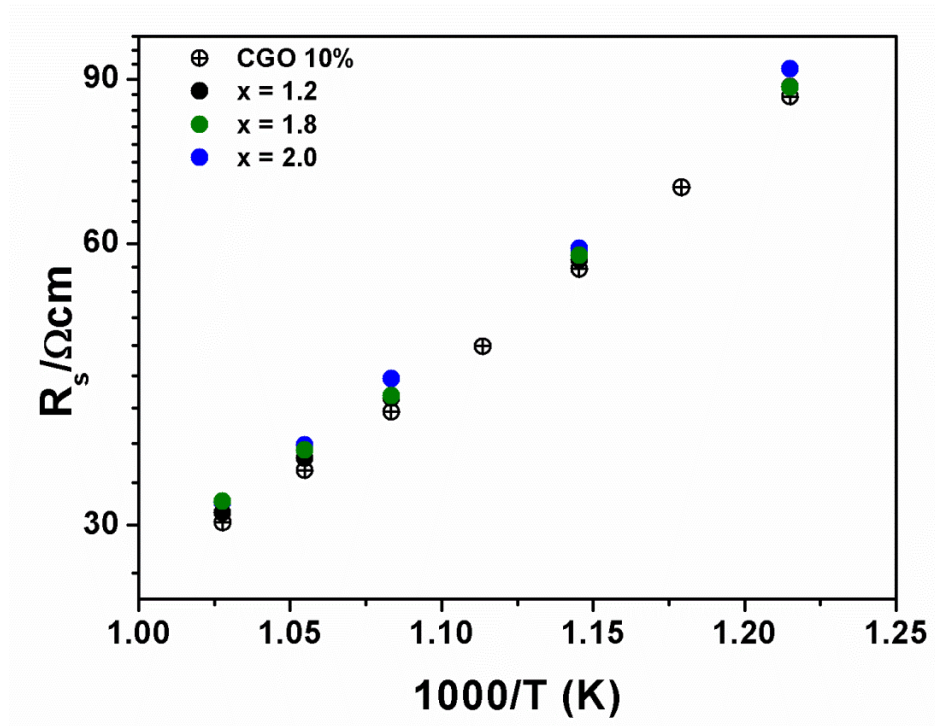


Figura 7.14 Resistencias en serie ( $R_s$ ) a diferentes temperaturas de celdas  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ :CGO/CGO/ $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ :CGO y Ag/CGO/Ag.

## 7.5 Conclusiones

Se han preparado óxidos del sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $1.2 \leq x \leq 2.0$ ) mediante el método cerámico en aire. Por tanto, la sustitución de parte de Gd por Ca permite ampliar el margen de sustitución de Co por Fe hasta sustitución completa, manteniendo una estructura cristalina derivada de la estructura tipo perovskita.

Los resultados de SAED y HRTEM sugieren que todos los óxidos sintetizados presentan una celda unidad  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 10a_p$ . Esta superestructura de la estructura perovskita se origina, probablemente, debido a la combinación del orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  con el orden de las vacantes aniónicas.

Estos materiales presentan bajos valores de ASR, del orden del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  preparado en aire ( $0.12 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ), en su uso como electrodos de células simétricas con Ceria dopada con Gadolinia como electrolito. Por tanto, se trata de materiales potencialmente útiles como cátodos de pilas de combustible tipo IT-SOFC.

Los valores de TEC de estos materiales son inferiores a los del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  preparado en argón, como es de esperar debido a que no sufren variaciones del contenido de oxígeno con la temperatura.

## 7.6 Referencias

- [1] M. S. Dyer, C. Collins, D. Hodgeman, P. A. Chater, A. Demont, S. Romani, R. Sayers, M. F. Thomas, J. B. Claridge, G. R. Darling, and M. J. Rosseinsky, “Science, 340 (2013) 847–853.
- [2] A. Demont, M. S. Dyer, R. Sayers, M. F. Thomas, M. Tsiamsouri, H. N. Niu, G. R. Darling, a. Daoud-Aladine, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, “Stabilization of a complex perovskite superstructure under ambient conditions: Influence of cation composition and ordering, and evaluation as an SOFC cathode” *Chem. Mater*, 22 (2010) 6598–6615.
- [3] N. E. Volkova, O. I. Lebedev, L. Y. Gavrilova, S. Turner, N. Gauquelin, M. M. Seikh, V. Caignaert, V. A. Cherepanov, B. Raveau, and G. Van Tendeloo, “Nanoscale Ordering in Oxygen Deficient Quintuple Perovskite  $\text{Sm}_{2-\epsilon}\text{Ba}_{3+\epsilon}\text{Fe}_5\text{O}_{15-\delta}$ : Implication for Magnetism and Oxygen Stoichiometry” *Chem. Mater*, 26 (2014) 6303–6310.
- [4] A. K. Kundu, O. I. Lebedev, N. E. Volkova, M. M. Seikh, V. Caignaert, V. A. Cherepanov, and B. Raveau, “Quintuple perovskites  $\text{Ln}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$  (Ln = Sm, Eu): nanoscale ordering and unconventional magnetism” *J. Mater. Chem. C*, 3 (2015) 5398–5405.
- [5] J. Bae and B. C. H. Steele “Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes I. Role of  $\text{SiO}_2$ ” *Solid State Ionics*, 106 (1998) 247–253.
- [6] K. Huang and J. B. Goodenough, *Solid oxide fuel cell technology*. 2009.
- [7] D. Johnson, ZView: a Software Program for IES Analysis, Version 2.9c, Scribner Associates, Inc., 2005.
- [8] S. B. Adler, “Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes,” *Solid State Ionics*, 111 (1998) 125–134.
- [9] S. B. Adler, “Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes” *Chem. Rev.* 104 (2004) 4791–4843

# Capítulo 8

---

## Conclusions / Conclusiones

---

## 8. Conclusions

The  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  oxide shows a very wide range of oxygen-stoichiometry depending on the synthesis conditions. The anion-vacancies concentration has an important impact on the crystal structure and physical properties of the compounds. If the compound is prepared by ceramic method in air, two phases with similar cationic composition but different oxygen content are obtained. The main oxide has an oxygen content corresponding to  $\delta > 0.5$  and orthorhombic structure with  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times 2a_p$  unit cell due to a combination of the layered-type ordering of the  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  cations and the tilting of the  $\text{CoO}_6$  octahedral network. However, if the synthesis is carried out under inert atmosphere, a single phase oxide with oxygen content corresponding to  $\delta < 0.5$  is obtained. This compound presents a tetragonal crystal structure with  $a_p \times a_p \times 2a_p$  unit cell associated to ordering of the  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  cations. The electrode performance improves in symmetrical cells when the  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  is prepared in argon atmosphere. In particular, the ASR values related to the electrodes decrease from  $\approx 0.12 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$  to  $\approx 0.04 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$  at  $650 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Substitution of other transition-metal atoms by Co produces materials with adequate properties for being used as cathodes in IT-SOFC. In this context, oxides of the  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ,  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  and  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  systems are obtained under different synthesis conditions. In all of these systems, there are compounds showing ASR values lower than  $0.15 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$  at  $650 \text{ } ^\circ\text{C}$  (measured in symmetrical cells using gadolinium doped ceria as electrolyte and a composite material:electrolyte 70:30 wt% ). The substitution of Fe or Mn by Co induces a decrease on TEC values.

The substitution of Fe by Co in the  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  system, only takes place in the  $0 \leq x < 1.2$  range. These compounds are prepared by ceramic method in air and argon. However, the materials prepared in air corresponding to  $x \geq 0.4$  show two-phases formation, like in the  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . For obtaining a single phase oxide, synthesis under argon atmosphere must be carried out. The oxides with  $\delta \approx 0.33$  show a superstructure of the perovskite-type with  $a_p \times 3a_p \times 2a_p$  unit cell due to ordering of the  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  cations in combination with oxygen-vacancies ordering within the  $(\text{GdO})_x$  planes. The compounds of this system show ASR values below  $0.15 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$  at  $650 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; for instance,

the oxides corresponding to  $x = 0.2$  and  $0.6$  shown  $0.08$  and  $0.09 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$  values respectively.

Substitution of Mn by Co in the  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  takes place in the  $0 \leq x \leq 2$  range. Single-phase oxides are obtained either in air or argon. However, the compounds prepared in air with  $x > 1.4$  do not present ordering of  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  cations in the crystal structure. The oxides with  $x < 1.4$  show ASR values below  $0.15 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$  at  $650 \text{ } ^\circ\text{C}$  (the oxide with  $x = 0.6$  shows  $\text{ASR} = 0.08 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$ ). The compounds without cation ordering show higher ASR values than the ordered compounds with similar cationic composition.

To obtain layered-type ordering in  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  perovskites, the synthesis must be carried out under reducing conditions. A-site layered-type oxide is obtained by annealing  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  in  $\text{N}_2/\text{H}_2$  at  $675 \text{ } ^\circ\text{C}$ . For higher Fe contents ( $x > 1.2$ )  $\text{GdFeO}_3$  is formed as secondary phase. In this system, all the compounds show high ASR values. Layered-type ordering of  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  cations is confirmed by HAAD-STEM and EELS techniques. In addition to the layered-type ordering, location of the anion vacancies within the  $(\text{GdO})_x$  layers of the crystal structure is concluded from EWR experiments.

The substitution of Ca by Gd allows to obtain materials in the system  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  with higher Fe contents than in the  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  system. The ASR values shown by these materials are close to  $0.15 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$  at  $650 \text{ } ^\circ\text{C}$ . These oxides have a complex perovskite-type superstructure with  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 10a_p$  unit cell.

In summary, we have prepared and characterized an important number of materials of the  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ,  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  and  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  systems with potential applications as cathodes in IT-SOFCs. Most of these materials show ASR values below  $0.15$  at  $650 \text{ } ^\circ\text{C}$  Except those of the  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  system, which show high ASR values. However,  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  oxides might present excellent properties as anode in devices, according to the results reported in the  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ .

## 8. Conclusiones

El  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  muestra una amplia variación en la estequiometría de oxígeno dependiendo de las condiciones de síntesis empleadas. A su vez, la concentración de vacantes aniónicas influye en la estructura cristalina y propiedades del material. Cuando el óxido se prepara mediante el método cerámico al aire se obtiene una mezcla de fases de la misma composición catiónica pero con diferente contenido de oxígeno y estructura. La fase mayoritaria tiene un contenido en oxígeno correspondiente a  $\delta > 0.5$  y una estructura cristalina con una celda unidad  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times 2a_p$  debido al orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  e inclinación de los octaedros que forman la subred aniónica. Cuando el óxido se prepara en argón, se obtiene una fase con un contenido en oxígeno correspondiente a  $\delta < 0.5$  y una estructura cristalina con una celda unidad  $a_p \times a_p \times 2a_p$  debido al orden de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$ . El  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  preparado en argón muestra valores de ASR inferiores al preparado en aire (0.12 y 0.04  $\Omega\text{cm}^2$  respectivamente)

La sustitución de Co por otros elementos de transición da lugar a la formación de materiales con propiedades adecuadas para ser utilizados como cátodos en pilas de combustible tipo IT-SOFC. Bajo condiciones de síntesis determinadas, se obtienen materiales en los sistemas  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ,  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con valores de ASR por debajo de 0.15  $\Omega\text{cm}^2$  a 650 °C (medidos en celdas simétricas utilizando ceria dopada con gadolinio como electrolito y un composite material:electrolito al 70:30% en peso). La sustitución de Co por Fe o Mn disminuye los valores de TEC.

La sustitución de Co por Fe en el sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  sólo se produce en el margen de composición correspondiente a  $0 \leq x \leq 1.2$ . Los compuestos se pueden preparar mediante método cerámico en aire y argón. No obstante, cuando los materiales se preparan al aire, para valores de  $x \leq 0.4$  se obtienen mezclas de óxidos con diferente contenido de oxígeno, como ocurre en el caso del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Para obtener fases únicas, la síntesis se debe realizar en argón. Los óxidos con contenido en oxígeno correspondiente a  $\delta \sim 0.3$ , tienen una superestructura de la estructura perovskita de celda unidad  $a_p \times 3b_p \times 2a_p$  debido a una combinación del orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  y orden de las vacantes aniónicas en los planos  $(\text{GdO})_x$ . Los materiales

presentan valores de ASR inferiores a  $0.15 \Omega\text{cm}^2$  a  $650^\circ\text{C}$ , así por ejemplo, los materiales con  $x = 0.2$  y  $0.6$  muestran ASR de  $0.08$  y  $0.09 \Omega\text{cm}^2$  respectivamente.

La sustitución de Co por Mn en el sistema  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  puede realizarse completamente, es decir, se obtienen fases únicas en el margen de composición correspondiente a  $0 \leq x \leq 2$  independientemente del medio de reacción (argón o aire). No obstante, para valores de  $x > 1.4$ , los óxidos preparados en aire no presentan el orden laminar de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  característico de la estructura cristalina del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Los materiales de composición correspondiente a  $x < 1.4$ , muestran valores de ASR por debajo de  $0.15 \Omega\text{cm}^2$  a  $650^\circ\text{C}$ , así por ejemplo, el ASR del material con  $x=0.6$  es  $0.08 \Omega\text{cm}^2$ . Los compuestos con desorden catiónico muestran valores de ASR superiores a las de los correspondientes materiales con orden laminar.

Para conseguir el orden laminar característico de la estructura del  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  en el sistema  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ , es necesario recurrir a condiciones de síntesis en medio reductor en una primera etapa de la reacción. En este sistema, sólo es posible sustituir Mn por Fe hasta una composición correspondiente a  $x = 1.2$ . Los materiales de este sistema muestran valores de ASR significativamente superiores a  $0.15 \Omega\text{cm}^2$  a  $650^\circ\text{C}$ . Mediante HAADF-STEM y EELS se ha confirmado el orden laminar entre Ba y Gd en la estructura del  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  y mediante EWR se han localizado las vacantes aniónicas en los planos de  $(\text{GdO})_x$  de este óxido.

La sustitución de Ca por Gd permite ampliar el margen de sustitución del Co por el Fe. Se han preparado óxidos en el sistema  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $1.2 \leq x \leq 2$ ). Todos los materiales presentan valores de ASR próximos a  $0.15 \Omega\text{cm}^2$  a  $650^\circ\text{C}$ . Estos compuestos presentan un orden laminar complejo correspondiente a una celda unidad  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 10a_p$ .

Por tanto, se han preparado y caracterizado un importante número de materiales en los sistemas  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ,  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  y  $\text{Gd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  con potencial utilidad como cátodos en pilas de combustible tipo IT-SOFC, puesto que muestran valores de ASR en células simétricas por debajo de  $0.15 \Omega\text{cm}^2$  a  $650^\circ\text{C}$ . Los valores de ASR de los materiales del sistema  $\text{GdBaMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  son muy elevados para ser utilizados como cátodos en IT-SOFC; sin embargo, es posible que presenten



excelentes propiedades como ánodos en este tipo de dispositivos, de acuerdo con lo reportado en el  $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ .